

Vliv deformace na přechod II - I u isotaktického PB-1

Bc. Jitka Dolanská

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka Dolanská**
Osobní číslo: **T12461**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv deformace na přechod II - I u isotaktického PB-1**

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma**
- 2 Připravte vzorky isotaktického polybutenu -1 a podrobte je mechanické deformaci za působení odlišných teplot**
- 3 Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce**
- 4 Vyhodnotte zjištěné skutečnosti a porovnejte**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Martina Hřibová, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

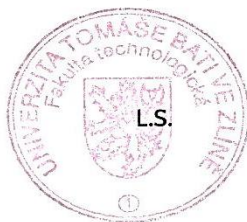
10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno: ...DOLANSKÁ JITKA.....

Obor: ŘÍZENÍ JAKOSTI

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 obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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 5.5.2014


.....

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 nevdělečně 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 nahlížení 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 dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího 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 přihlíádne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem zadané diplomové práce je zkoumat vliv deformace na fázový přechod fáze II na I u isotaktického polybutenu-1. Teoretická část předložené diplomové práce pojednává o polyolefinech, zejména o isotaktickém PB-1, dále o krystalizaci polymerních látek a možnostech ovlivnění fázových přechodů a metodách vyhodnocování krystalické struktury polymerů. Popsána je též deformace materiálu. Praktická část práce je zaměřena na popis přípravy vzorků, deformaci a měření rychlostí fázového přechodu II – I pomocí RTG difrakci. Bylo stanoveno, že rychlost transformace II – I při pokojové teplotě roste s % deformace. Dlouhodobá deformace fázový přechod urychluje. Vzrůstající teplota na 25°C transformaci zpomaluje, maximem je při pokojové teplotě.

Klíčová slova: polymorfie, isotaktický PB-1, fázová struktura, rekrystalizace II-I, vliv mechanické deformace

ABSTRACT

The aim of the presented master thesis is to study the effect of deformation on the phase transformation of II to I in isotactic polybutene-1.

The theoretical part deals with polyolefines, mostly isotactic polybutene-1, polymer crystallization and the possibilities of influencing phase transitions. Also the methods of polymer crystalline structure determination and material deformation are described. The practical section is focused on a sample preparation and deformation description and measurements of the phase transformation rate by the X – ray diffraction.

At room temperature the transformation II – I rate increases with deformation %. The long-term deformation precipitates the phase transformation. The increasing temperature decreases the transformation rate, the maximum is at room temperature.

Keywords: polymorphy of i PB-1, phase structure, phase transformation of II-I, effect of mechanical deformation

V prvé řadě bych ráda poděkovala vedoucí diplomové práce Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za ochotu, trpělivost, odborné rady a velmi přínosné informace, které byla vždy ochotna poskytnout. Dále bych ráda poděkovala Prof. Ing. Františku Rybníkářovi, CSc za odborné rady a informace k diplomové práci.

Hume David:

„Důkazem vysokého vzdělání je schopnost mluvit o největších věcech nejjednodušším způsobem.“

Fuller Thomas:

„Vědění je poklad, ale praxe je klíč k němu.“

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMORFISMUS	13
2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN - 1	14
2.1 HISTORIE	14
2.2 VÝROBA A SPECIFIKACE I PB-1	14
2.3 KRYSTALICKÉ FORMY IPB-1	15
2.4 ZVÝŠENÍ RYCHLOSTI PŘEMĚNY II-I	16
2.5 VLASTNOSTI IPB-1	16
2.5.1 Fyzikální vlastnosti iPB-1	19
2.5.2 Odolnost vůči chemikáliím	19
2.5.3 Požární ochrana	20
3 POUŽITÍ PB-1	21
3.1 POTRUBNÍ SYSTÉMY	21
3.2 PLASTOVÉ OBALY.....	21
3.3 TAVNÁ LEPIDLA	21
3.4 DALŠÍ APLIKACE.....	21
3.5 HYGIENICKÁ NEZÁVADNOST	21
3.6 SROVNÁNÍ IPB-1 S OSTATNÍMI PLASTOVÝMI MATERIÁLY	22
4 POLYOLEFINY	24
4.1 KRYSTALIZACE POLYOLEFINŮ	24
4.2 TOKOVÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ	25
4.3 DEGRADACE POLYMERŮ.....	26
5 DEFORMACE	27
5.1 DVA DRUHY DEFORMACE:	27
5.1.1 Elastická deformace	27
5.1.2 Plastická deformace	27
5.2 ZÁKLADNÍCH DEFORMACÍ PODLE TYPU PŮSOBÍCÍCH VNĚJŠÍCH SIL:	28
5.2.1 Deformace tahem a tlakem.....	28
5.2.1.1 Tah	29
5.2.1.2 Deformační křivka	30
5.2.2 Deformace ohybem	31
5.2.3 Deformace smykem	31
5.2.4 Deformace krutem.....	32
6 KRYSTALIZACE POLYMERNÍCH LÁTEK	33
6.1 FÁZOVÁ STRUKTURA POLYMERŮ.....	33
6.1.1 Struktura amorfních polymerů	34
6.1.2 Struktura krystalických polymerů	34
6.2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	36
6.2.1 Nukleace.....	36
6.2.2 Růst	38

6.3	PRIMÁRNÍ KRYSTALIZACE	38
6.4	SEKUNDÁRNÍ KRYSTALIZACE	40
7	HODNOCENÍ KRYSTALOVÉ STRUKTURY POLYMERŮ	41
7.1	URČOVÁNÍ KRYSTALICKÉHO A AMORFNÍHO PODÍLU POLYMERŮ.....	41
7.1.1	Rentgenografické stanovení krystalinity	41
7.1.1.1	Braggova rovnice	42
7.1.1.2	Zdroj rentgenového záření – rentgenka	43
7.1.1.3	Záznam RTG difrakce	43
7.2	METODY PRO SLEDOVÁNÍ KRYSTALIZACE POLYMERŮ.....	45
7.2.1	Dilatometrie.....	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
8	MATERIÁLY POUŽITÉ V DIPLOMOVÉ PRÁCI	48
8.1	OBECNÉ VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	48
8.2	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	48
9	POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	49
9.1	RUČNÍ LISY.....	49
9.2	X'PERT PRO	49
10	POSTUP MĚŘENÍ.....	50
10.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	50
10.1.1	Lisování desky	50
10.1.2	Postup tlakového zatížení vzorků.....	52
10.2	DRUHY VZORKŮ A PODMÍNKY JEJICH PŘÍPRAVY	52
10.2.1	Druhy vzorků a jejich zatížení	52
10.3	MĚŘENÍ V X'PERT PRO	53
10.4	METODY VYHODNOCOVÁNÍ MĚŘENÍ.....	53
10.4.1	Výpočet % fáze I.....	54
10.4.2	Výpočet poločasu přechodu II-I.....	55
10.4.3	Výpočet velikosti krystalitu	56
10.4.4	Výpočet krystalinity	57
11	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	58
11.1	VÝPOČET % FÁZE I.....	58
11.1.1	Vzorek PB 0110M.....	58
11.1.2	Vzorek PB 0300M.....	63
11.1.3	Vzorek PB 0401M.....	68
11.2	VÝPOČET POLOČASU PŘECHODU II-I	73
11.2.1	Vzorek PB 0110M.....	73
11.2.2	Vzorek PB 0300M.....	74
11.2.3	Vzorek PB 0401M.....	75
11.3	SOUHRNNÉ TABULKY S VÝSLEDKY	76
11.4	VÝPOČET VELIKOSTI KRYSTALITU.....	81
11.5	VÝPOČET KRYSTALINITY	81
	ZÁVĚR	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	85

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	88
SEZNAM OBRÁZKŮ	91
SEZNAM TABULEK.....	92
SEZNAM GRAFŮ	93

ÚVOD

Polymery jsou nejpoužívanější materiál moderní doby. Téměř tři čtvrtiny celosvětové spotřeby materiálů patří právě plastickým hmotám. Z těchto faktů by se téměř dalo říci, že se lidstvo dostává do další historické etapy, kterou bych nazvala „Doba plastová“ nebo „Doba polymerní“.

Ovšem nemůžeme tvrdit, že polymery jsou známy pouze v moderní době. Moderní člověk je pouze umí lépe modifikovat, vyrábět a používat, zejména uměle vytvořené polymery. Ale nezapomínejme, že existují také přírodní polymery jako například přírodní kaučuk, celulóza, hedvábí, len, vosky, ropa, uhlí. Již indiáni poznali výhody latexu, z něhož se vyrábí kaučuk. Do tekutého latexu si namáčeli rukojeti nožů a ze ztuhlého latexu vyráběli míče. Již tato výroba se dá považovat za primitivní využití polymeru ve vzdálené historii.

První uměle vytvořený plast byl syntetizován roku 1835 francouzským fyzikem a chemikem (Henri Victor Regnault nar. 1810-1878). Podařilo se mu jako prvnímu syntetizovat umělý plast. Byl to PVC (polyvinylchlorid). Ovšem vyrábět se začal, až v roce 1925 v Německu.

Od poloviny 19. století se plastikářský průmysl obrovským způsobem změnil, zdokonalil a přetvořil. V současné době je na trhu několik tisíc druhů plastů. Avšak jen pár desítek z nich má výraznější uplatnění. Za malou popularitu některých plastů může jejich výrazně vyšší cena, která není vyvážena dostatečně dobrými užitnými vlastnostmi, náročnější podmínky při výrobě nebo nedostatečné prozkoumání daného druhu plastu. Pokud nevíme, co od polymeru můžeme očekávat za různých podmínek použití, nesmíme předpokládat, že najde odběratele, i když je nabízen například za výhodnou cenu. Proto mohou materiály s vynikajícími a potřebnými užitnými vlastnostmi být zapomínány a nevyužívány. To je důvod, proč se neustále zkoumají a zkouší nejrůznější materiály. Je to i jeden z důvodů, proč se zabýváme rekrytalinitou u polybutenu-1, může to být nedoceněný materiál, který si zaslouží, aby byl lépe prozkoumán, pochopen a i náležitě oceněn, což by mohlo zapříčinit jeho širší využití.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMORFISMUS

Řada polymerů je polymorfní, což znamená, že může existovat v rozdílných krystalografických uspořádáních. Všechny tyto krystalické modifikace mají teplotní i tlakové rozmezí, ve kterém jsou stálé. Vyskytují se také krystalické struktury, jež jsou termodynamicky nestálé, ale kinetické důvody brání jejich transformaci ve stálé struktury. Změnami teplot (nebo tlaků) může docházet ke změnám v krystalické struktuře, jestliže jsou vratné, jsou nazývány enantiotropní; jestliže jsou nevratné, používá se název monotropní přeměny. Mnoho polymerů vykazuje monotropní transformace metastabilních struktur ve stabilní.

Isotaktický polybuten-1 se řadí mezi polymorfní materiály, stejně jako všechny polyolefiny. Tuhnutím taveniny dostáváme nestálou tetragonální mřížku (forma II) charakterizovanou šroubovicí 11_3 . Tato nestabilní struktura se samovolně pomalu mění ve stabilní formu I, charakterizovanou šroubovicí 3_1 . U některých polymerů mohou proběhnout krystalické přeměny i díky tahovému nebo smykovému zatížení [1].

2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN - 1

2.1 Historie

V roce 1954 byl isotaktický polybuten-1 (iPB-1) poprvé syntetizován, což bylo asi rok po tom, co se poprvé objevil isotaktický polypropylen. Avšak uběhlo dalších deset let, než firma Chemische Werke Huls, působící v Německu, uvedla na trh PB-1 a začala jeho průmyslovou výrobu. PB-1 byl známý na trhu pod názvem Vestolen BT.

Při výrobě polybutenu-1 však byly neustálé problémy, které komplikovaly výrobu, a z toho důvodu byla roku 1973 zrušena výroba a výrobek stažen z trhu.

Ve stejné době probíhal i vývoj a výzkum plastů v americké firmě Mobil Oil, ta nezávisle na německé firmě Chemische Werke Huls, vyvinula ve stejnou dobu také PB-1. Později (v roce 1968) byl postaven malý průmyslový závod v Luisianě ve městě Taft, kde byl na americkém kontinentu průmyslově vyráběn PB-1. Na začátku 70. let minulého století byl tento výrobní závod převzat firmou Witco Chemical Corporation.

V roce 2000 byla v Holandsku založena nová evropská firma Basell Polyolefines. Tato, na trhu nová a nezkušená firma, investovala do svých nových závodů, ve kterých je využívána nová technologie vyvinuta právě touto firmou. Bassell Polyolefine je schopna zpracovat 45 000 tun PB-1 ročně. Kromě toho, vedoucí správní rady firmy Basell inves Basemdo prosadili stavbu menšího závodu v italském městě Bassema. Do tohoto závodu by se měla časem přesouvat výroba z USA, ve které se vyrábí výrobky pro EU. I nadále se počítá s rozšiřováním výroby firmy Bassell, jelikož PB-1 má i do budoucna nové možnosti využití, jak v průmyslovém tak potravinářském a stavebním odvětví.

V roce 2007 se začala rozvíjet firma Lyondell Basell. Stále roste poptávka po nejrůznějších výrobcích od firmy LyondellBasell [26].

2.2 Výroba a specifikace i PB-1

PB-1 je jedním z polyolefinů. Polymerace PB-1 probíhá za přítomnosti Zieglerových - Nattových katalyzátorů polymerizací butenu-1. Tímto způsobem obvykle vzniká isotaktický polymer. PB-1 se vyrábí podobně jako polypropylen, za současného vzniku isotaktického polymeru. Ataktický podíl v PB-1 se odstraňuje a katalyzátor je rozkládán, stejně jako u

výroby polypropylenu. PB-1 má desetkrát větší molekulovou hmotnost než PE-HD a může existovat v pěti krystalických formách.

Buten-1 polymeruje v rozpouštědle za přítomnosti Zieglerových-Nattových iniciátorů a za vzniku izotaktického polymeru. Běžně prodáváný PB-1, má velmi vysokou molekulovou hmotnost, $M_w=770\,000-3\,000\,000$. Krystalinita ve spojení s velmi vysokou molekulovou hmotností vede k mimořádné odolnosti PB-1 vůči degradaci za tečení a napětí. Proto je možné u tohoto materiálu tloušťku stěn trubek zmenšit.

V porovnání s polyetylenem (PE) a polypropylenem (PP) je možné přidat víc plniv bez závažnějších známek křehnutí. Velmi dobrá je snášenlivost PB-1 s PP v nejrůznějších poměrech, ale snášenlivost s PE je zdatelně horší [2].

2.3 Krystalické formy iPB-1

Polybuten-1 se řadí do skupiny lineárních termoplastických polyolefinů s vynikajícími chemickými a mechanickými vlastnostmi (např. velmi dobrá odolnost proti zředěným kyselinám, luhům, olejům). V porovnání s ostatními polymery je praktické použití PB-1 značně omezeno, vždy musíme brát na vědomí jeho polymorfismus, ovšem všechny polyolefiny jsou polymorfni. PB-1 se vyskytuje v pěti různých krystalických modifikacích s různými spirálovitými konfiguracemi [3].

Nejdůležitější krystalické formy (fáze) materiálu jsou fáze I, II, III. Metastabilní tetragonální fáze II představuje šroubovici 11_3 . Vzniká při ochlazování taveniny a dále se přeměňuje během několika dní (cca 3-10) do rhombické formy I se šroubovici 3_1 při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě.

Kinetika přechodu $II \rightarrow I$ ještě není zcela objasněna. Při rekrystalizaci fáze II na I se zlepšují některé fyzikální vlastnosti, zejména hostota, pevnost, tuhost a tvrdost. Krystalický podíl při přechodu zůstává stejný nebo se nepatrně zvýší, teplota tání je zvýšena ze $100^\circ-120^\circ\text{C}$ na $121^\circ-130^\circ\text{C}$ [4] [5] [6].

PB-1 může obsahovat dva rozlišné typy amorfni fáze. Vedle nestálé amorfni fáze (MAF), byla nalezena i tuhá (stálá) amorfni fáze (RAF) [7]. RAF vychází z neúplně zkrystalizovaných makromolekul, a ty zůstávají pevné. Při přechodu $II \rightarrow I$ se mění krystalické formy na šroubovici 11_3 u fáze II, jsou volně sbalené, a jejich krystalická hustota $\rho_{II} = 0,907\text{ g/cm}^3$, mírně vyšší než u amorfniho stavu, což je $\rho_a = 0,868\text{ g/cm}^3$. Šroubovice 3_1 ve fázi I je shodná s krystalickou fází, která má mnohem vyšší hustotou $\rho_I = 0,95\text{ g/cm}^3$. Snížením

objemu krystalového podílu se zvyšuje napětí na navázaném amorfním podílu řetězců na rozhraní, což vede k vyššímu množství RAF a vyšší T_g než v RAF u formy II.

2.4 Zvýšení rychlosti přeměny II-I

Již bylo zaznamenáno mnoho úspěšných i neúspěšných pokusů zvýšit rychlost přeměny fáze II \rightarrow I v PB-1, avšak ne všechny je ekonomicky a technicky možné a realizovat.

Na prvním a velmi důležitém místě vždy je použití různých nukleačních přísad, protože nukleace je nedílnou součástí rekrystalizačního procesu [7]. Vliv základních fyzikálních parametrů (p , V , T) je velmi důležitý. Rychlost přechodu dosahuje maxima při 25 ° C. Snížení nebo zvýšení teploty snižuje rychlost přeměny. Mechanická deformace a tlak má kladný vliv na rychlost přeměny [8]. Zvyšování rychlosti přeměny dochází zejména u některých kopolymerů PB-1, nejčastěji s ethylenem [9].

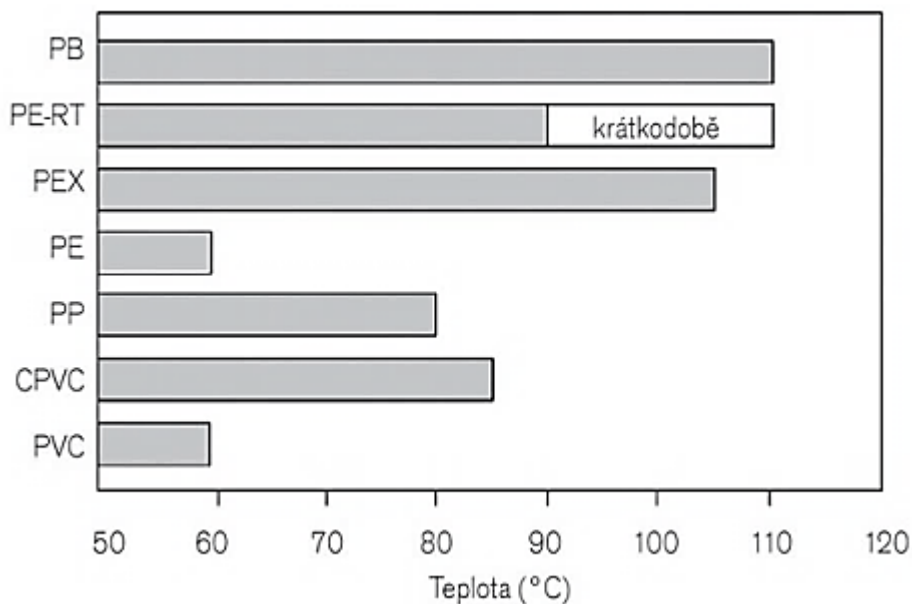
Ozařování vzorků PB-1 nemá vždy stejné výsledky. Ozařování bylo prováděno gama a elektronovým zářením. Při ozáření elektronovým zářením na vzduchu jsou ve vzorku produkovány volné radikály, ty mají neblahý vliv na materiál, odstraňují kyslík z materiálu a tak zabraňují síťování. Následkem ozáření gama je síťování a štěpení makromolekul PB-1, ne však v tak velké míře jako u polypropylenu. Je známo, že záření gama dokáže urychlit přechod fáze II na fázi I, ale tlak je mnohem účinnější [10] [11].

Při krystalizaci z roztoku vzniká také forma III PB-1, která v praktickém využití nenašla velký význam [12].

2.5 Vlastnosti iPB-1

Velmi vysoká molekulová hmotnost společně s krystalinitou, jsou příčinou velmi dobré odolnosti PB-1 proti degradaci při napětí a tečení. Díky těmto vynikajícím vlastnostem je velkou výhodou, že trubky vyrobené z PB-1 mohou mít tenčí stěny, v porovnání s trubkami vyrobenými z polyethylenu nebo polypropylenu. Další výbornou vlastností polybutenu-1 je houževnatost, která je lepší než u polypropylenu. Dlouhodobé odolávání vyšším teplotám do 90°C při zátěži. Podobnost s ostatními polyolefiny vykazuje v chemické odolnosti a elektroizolačních vlastnostech a ve zpracování.

Molekulární parametry, kombinované s jedinečnou krystalickou strukturou, dávají PB-1 vhodné vlastnosti ke konečným aplikacím, vyžadujícím vysokou ohebnost, pevnost, odolnost teplotám až 90 °C (Obr. 1) [13].



Obr. 1 Tepelná odolnost PB-1 v porovnání s ostatními polymery [13]

Vysvětlivky k obr. 1:

PB - potrubí z poly(buten-1)

PE-RT - vícevrstvá trubka z polyethylénu se zvýšenou odolností na vysokou teplotu

PEX - polyethylenová trubka s vnitřní vložkou

PE - potrubí z polyethylénu

PP - potrubí z polypropylénu

PVC - polyvinyl chlorid

CPVC - potrubí z chlorovaného polyvinylchloridu

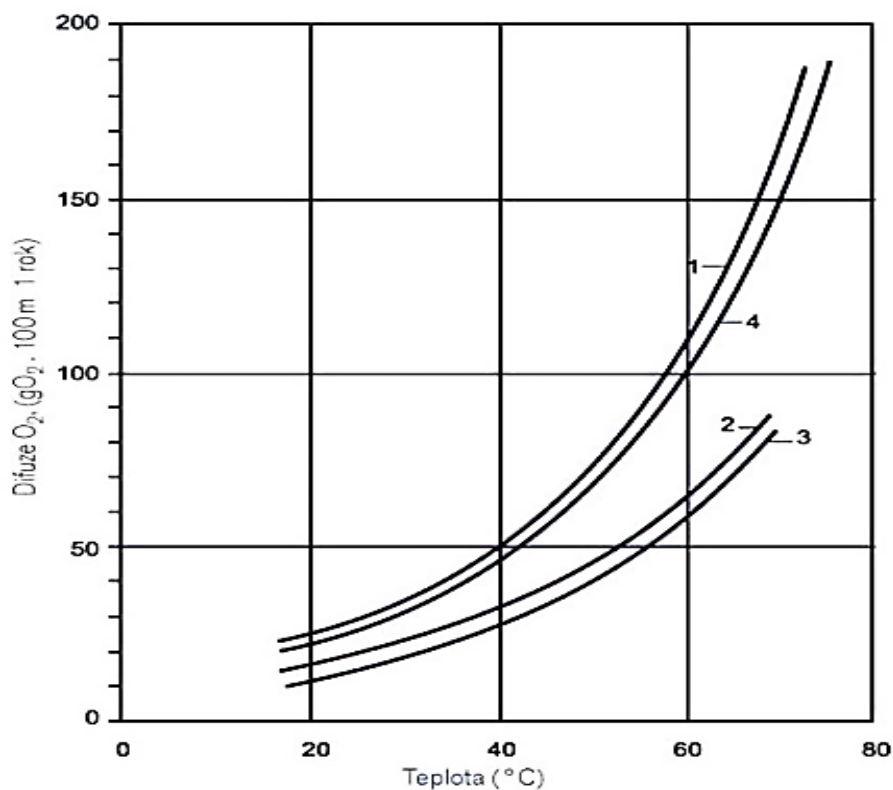
Lehká tvárnost taveniny PB-1 je při zahřátí nad 190°C, stejně tak lze polybuten-1 lisovat, vstříkovat, vyfukovat a vytlačovat. Snadná svařitelnost materiálu je další předností tohoto materiálu. Vlivem krystalické struktury a vyšší molekulové hmotnosti není materiál náchylný k praskání. PB-1 má při vyšších teplotách lepší odolnost proti hydrostatickému tla-

ku a tečení než např. PE. Je nárazuvzdorný, pružný a má dobré elastické vlastnosti. Má dobré izolační vlastnosti proti elektrickému proudu, používá se na povlakování elektrických vodičů (drátů). Je snadno barvitelný velkou škálou barev, jeho přirozené zbarvení je mléčné. PB-1 má index lomu 1,52-1,53, liší se podle druhu materiálu.

Je to materiál s velmi dobrou odolností vůči chemickým látkám, jako jsou například oleje, čisticí prostředky, kyseliny, tuky, alkoholy.

Vykazuje nižší odolnost proti chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům.

Další předností PB-1 je poměrně dobrá houževnatost proti otěru za mokra, dobrá tekutost taveniny, rezistence proti difundování kyslíku. Srovnání difúze O_2 s ostatními polyolefiny je na (Obr. 2). PB-1 je kompatibilní s PP a různými termoplastickými elastomery [13].



Obr. 2 Odolnost proti difundování kyslíku 1-polypropylen, 2-rozvětvený polyetylen, 3-polybuten, 4 tepelně rezistentní polyetylen [13].

Z obrázku 2 jasně vyplývá, že PB-1 má téměř totožnou křivku s rozvětveným PE. Difúze O_2 je nižší asi o polovinu na rozdíl od PP, což je asi $80 \text{ g } O_2 \cdot 100\text{m} \cdot 1 \text{ rok}$.

2.5.1 Fyzikální vlastnosti iPB-1

V Tab. 1 je uveden seznam hlavních fyzikálních vlastností polybutenu-1.

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti PB-1 [14]

Pevnost v tahu, MPa	40 - 80
Modul pružnosti v tahu, GN/m ²	2 - 3
Prodloužení při přetržení, %	50 - 100
Pevnost v ohybu, MPa	50 - 100
Specifické teplo, kJ /kg °C	2.15 - 2.6
Dlouhodobá teplota použití, °C	>100
Specifická hustota	0.91 - 0.95
Smrštění, mm/m	0.025-0.05
Absorpce vody, % (50% rh)	<1
Transparentnost index lomu	Neprůhledný – mléčně zakalený 1,52-1,53

2.5.2 Odolnost vůči chemikáliím

Tab. 2 Odolnost PB-1 vůči chemickým látkám [14]

schopnost odolávat chemickým látkám	velmi malá	malá	středně dobrá	velmi dobrá
Zředěné kyseliny				+
Zředěné louhy				+
Oleje a tuky				+
Alifatické uhlovodíky				+
Aromatické uhlovodíky		+		
Halogenované uhlovodíky		+		
Alkoholy			+	

Polybuten-1 má znamenité schopnosti vzdorovat chemickým látkám. V tabulce 2 můžeme pozorovat, které chemické látky a jak působí na materiál. Křížkem je označená síla odolnosti vůči jednotlivým látkám.

2.5.3 Požární ochrana

Trubky, které jsou vyrobené z polybutenu-1, jsou uznány dle kategorie hořlavosti IV. 2 dle VKF kategorizace – normální hořlavost. V České republice byl PB-1 zkoušen v technickém ústavu požární techniky v Praze podle ČSN 730862 a včleněn do stupně hořlavosti C3 hořlavé lehce (č.j. PO=228/TÚ96 z 19.4 1996) a je proto porovnatelný s PP, PE [15].

3 POUŽITÍ PB-1

3.1 Potrubní systémy

Nejdůležitější použití PB-1 je na potrubní systémy, především pro teplou a studenou vodu, kde je významný vliv pružnosti materiálu. Jednou z nejdůležitějších vlastností je zvýšená teplotní odolnost proti hydrostatickému tlaku a otěru. Modul pružnosti homopolymerů polybutenu-1 je asi 450 MPa . K dalším výhodným vlastnostem patří nízká vodivost zvuku, malá tepelná roztažnost a koroze. Polybutenové potrubní systémy se nyní ve velkém rozsahu prodávají v Severní Americe. V Evropě je poměrně malý podíl výrobků z polybutenu na trhu, ale PB-1 potrubní systémy vykazují z poslední roky trvalý nárůst. V České republice je zaznamenán větší nárůst použití a zpracování materiálu, než dříve [16].

3.2 Plastové obaly

Další uplatnění PB-1 nalézá v potravinářství (zde jsou jeho vlastnosti aplikovány při výrobě a použití obalů na potraviny). Vyhovuje především u běžných obalů léků a potravin [13].

3.3 Tavná lepidla

PB-1 je mísitelný s velkou škálou pryskyřic. Poskytuje vysokou přilnavost, soudržnost a čas lepení, který lze protáhnout až na 30 minut, díky pomalejší kinetice krystalizace. Vylepšuje teplotní stabilitu a viskozitu lepidla [13].

3.4 Další aplikace

Výrobky z PB-1 nalézají uplatnění i jako výstelky domácích spotřebičů jako jsou např. domácí ohřívače vody, povlaky drátů a kabelů, podrážky a rozličné výrobky, kde se cení především tepelná odolnost a pružnost materiálu [13].

3.5 Hygienická nezávadnost

Instituci SHELL výrobce granulátu k přípravě a výrobě trubek, armatur polybutenu 4137 má doloženu absolutní hygienickou nezávadnost v přímém kontaktu s pitnou vodou. Výzkumné ústředí DVGW v Engler -Bunte Institutu university v Karlsruhe certifikovalo polybuten jako materiál zcela vyhovující návrhům KTW německého úřadu zdraví. Polybuten-1 má taktéž certifikáty pro Českou republiku vydávané Hygienickou stanicí hl. m. Pra-

hy pro kontakt s pitnou vodou (HV/9738/223.1-35/96 ze dne 9. 10. 1996) [13].

3.6 Srovnání iPB-1 s ostatními plastovými materiály

Jednou z nejvýznamnějších výhod materiálu PB-1 je jeho tepelná odolnost. Díky teplotní odolnosti můžou potrubí a trubky vyrobené z PB mít poměrně tenkou stěnu (nehroubí se vlivem teploty do 90°C). Díky těmto vlastnostem získáváme výhodu, že potrubní regulaci z PB je možno v podstatě projektovat o jednu dimenzi níže než potrubní regulaci např. z PP-R. To vede k šetření nejen na potrubním materiálu, avšak také na upevnění a izolaci. Vzhledem k rozšířenému vnitřnímu průměru je snižována rychlost průtoku a tím i tlakové ztráty. Taktéž PB si může zachovat svoji pružnost díky tenkým stěnám materiál.

Další přednost polybutenu-1 je vysoká flexibilita a nízká tepelná roztažnost. Tepelná roztažnost u PB je 0,13mm/(m *K), a to je jedna z nejmenších hodnot u plastových materiálů (menší má jedině PVC-C, jenže ten je na rozdíl od PB velmi křehký a neflexibilní). Jestliže srovnáme tepelnou roztažnost PB, plastu a kovových materiálů shledáme, že kovy mají menší koeficient roztažnosti. Teplotní roztažnost materiálů musíme nutně řešit kompenzací. Z toho důvodu se používají kompenzační ramena při řešení montáže plastových rozvodů. Díky koeficientu roztažnosti se vypočítají délky kompenzačních ramen, ale přitom je potřeba počítat s modulem pružnosti, jenž je u kovových materiálů značný, u plastových materiálů menší a u materiálu PB-1 suverénně nejnižší. Z předchozích informací a poznatků vyplývá, že pro potrubí z materiálu PB-1 potřebujeme nejmenší kompenzační rameno, což umožní šetření materiálu, místa i práce.

Polybuten-1 má jednu z výhod, že ho je možno upnout podporou zvanou „tuhá montáž“— a úplně tak vynechat kompenzační ramena. V případech, kdy je potrubí vedeno úzkým kanálem nebo je nízký tlak vody v potrubí, není vhodné použití kompenzačního ramena. V takovém případě je velkou výhodou možnost nepoužívat kompenzační ramena, ale pouze tuhou montáž [16].

Základní vlastnosti PB-1 v porovnání s různými materiály jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3 Základní vlastnosti PB-1 potrubí v porovnání s různými materiály [13]

Materiál	PB	PVC-C	PEX	PP-R
rozměr d 40x [mm]	3,7	4,5	5,5	6,7/8,0
vnitřní průměr [mm]	32,6	31	29	26,6/24,0
průtočný průřez [mm ²]	834	754	660	555/462
tlaková třída	PN16	PN25	PN20	PN20/PN25
rychlost toku při průtoku V=2l/s	2,4	2,7	3	3,6/4,4
tlaková ztráta při průtoku V=2l/s [mbar/m]	18,4	23,6	32,5	49,5/81,3
E- modul pružnosti [MPa]	350	3500	600	

4 POLYOLEFINY

PB-1 se řadí do skupiny polyolefinů. Pod názvem polyolefiny chápeme homopolymery a kopolymery olefinů jinak řečeno alkenů, tj. uhlovodíků. Jsou nejmasověji vyráběnou skupinou syntetických polymerů, a to zejména díky míře výroby polyethylenu a polypropyleny, nejvíce používaných polymerů na světě.

Příznivé vlastnosti polyolefinů jsou: nenáročné zpracovatelské vlastnosti u různých technologických postupů (vstřikování, vytlačování, lisování nebo tváření) a relativně příznivé uživatelské vlastnosti, do nichž patří odolnost proti korozi při napětí, větší pevnost v tlaku a v tahu, značnější tvrdost a vyšší odolnost proti oděru a menší propustnost plynů a par. Největší zastoupení ve skupině polyolefinů má polyetylen (PE), polypropylen (PP), poly(1-buten), poly-4-methyl-1-penten, polyisobuten [17].

4.1 Krystalizace polyolefinů

Chování termoplastických polymerů během krystalizace je ve velké míře ovlivněno okolnostmi při zpracování. Míra krystalického podílu je závislá na teplotě a době ochlazování. Celkový vliv toku na krystalizaci, je opětovaně označován jako tok indukované krystalizace.

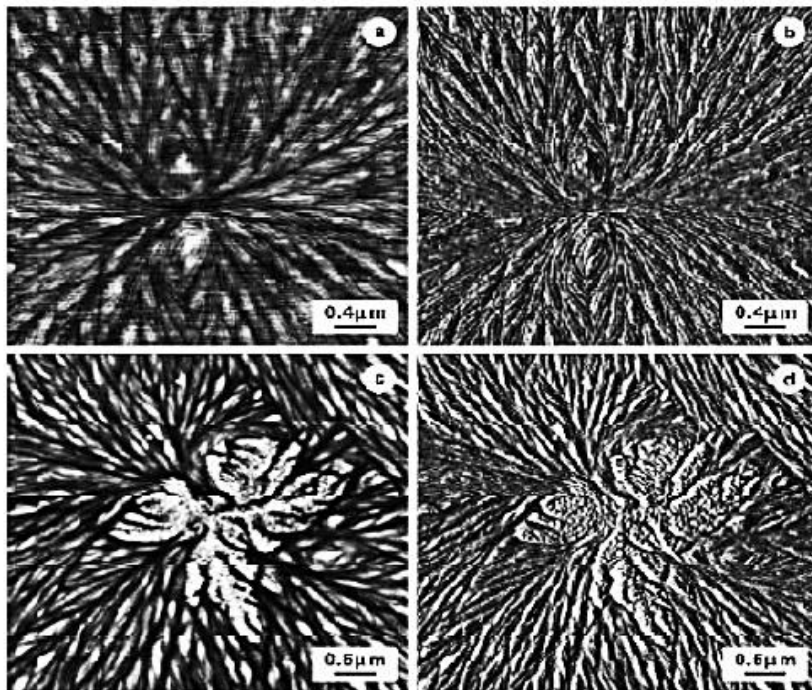
Velikost, počet a krystalické tvary ve stavbě polymeru záleží na mnoha parametrech a materiálových vlastnostech. Mimo jiné na molekulové hmotnosti (MW).

Technologie tání PB-1 v tenkých vrstvách bývá ověřována pomocí AFM.

Záleží na teplotě krystalizace. Lamelární krystaly jsou schopny vzniknout při teplotách větších než 90 °C. V rozmezí teplot 60 °C až 90 °C, struktury existují zároveň ve stejném modelu.

AFM snímky PB-1 tenkých filmů (Obr. 3). PB-1 vzorky, byly roztaveny při 160 °C po dobu 5 min a ihned ochlazeny na pokojovou teplotu. Je jasně vidět z (Obr. 3), že velikost lamel je 10-20 μm a tvoří krystalické jádro, jež vzrůstá a i nadále se větví. Boční šíře polybuten-1 lamel je od stovek až tisíc nanometrů, a zároveň běžná tloušťka polybutenových lamel je kolem 30 nm. Existují dva rozdílné typy jader v PB-1. Jak je zobrazeno na (Obr. 3) (a) a (b), první typ spektra vzorků, dvě charakteristické spektra 'očí' na obou bocích z krystalických jader. Ve druhém sferolitu, (Obr. 3). (c) a (d), lze najít v centru „list—s roz-

dílnými tvary. Tento druh sestavení byl také sledován v roztoku - obsazení jemných vrstev [17].



Obr. 3 AFM - obrázky ukazují dva různé druhy PB-1 spektra [17]

Polymorfni přeměny polybutenu-1 zvyšuje počet případných využití tohoto polymeru. Zejména správně navržené a vyrobené výrobky z PB-1 ukazují velice dobrou rezistenci proti tečení a popraskání.

4.2 Tokové vlastnosti polymerů

Polymery vykazují různé vlastnosti podle okolností, ve kterých se nachází. Při jejich ohřevu dochází k nejvýraznějším změnám vlastností materiálů. Jestliže teplota nedosáhne charakteristické teploty T_m , popřípadě T_f , pak se mění do stavu zjevně tekutého. Jejich chování je možno pak popisovat analogicky stejně jako kapalin. I přesto polymery vytvářejí poměrně zvláštní skupinu látek považovaných za spojovací článek mezi látkami pevnými a kapalnými. Souhrnný popis jejich vlastností a chování je proto jasně komplikovanější než u obou předchozích. Zabývá se jím vědní obor – reologie [13] [17].

4.3 Degradace polymerů

Změny vlastností polymerů, jež charakterizují stárnutí, jsou dány změnami na úrovni struktury. Stárnutí způsobené chemickými změnami obsahuje výsledek štěpení řetězců, větvení, síťování, vznik peroxidů, aldehydů, ketonů, alkoholů, kyselin a dalších kyslíkatých sloučenin. Mimo chemických změn dochází také k fyzikálnímu stárnutí, kdy např. degradace směřuje u semikrystalických polymerů ke změnám v krystalinitě nebo ovlivňuje relaxační pochody v materiálu. Tak se pozměňuje jeho stavba v nadmolekulární úrovni, neboli morfologii. Poněvadž novodobé polymerní materiály takřka vždy obsahují aditiva, je také jejich přítomnost někdy důvodem stárnutí [18].

5 DEFORMACE

Deformace tělesa, ať už prostorového nebo rovinného, je změna tvaru, rozměrů a objemu. Pevné vazby mezi částicemi (atomy), zabezpečují pevný tvar tělesa. Pro změnu tvaru je zapotřebí působení vnější síly na těleso. Výsledkem působení sil je změna polohy částic. Ty se mohou přibližovat, oddalovat, otáčet a odtrhnout v závislosti na druhu namáhání.

Známe dva druhy deformace a to elastickou a plastickou.

V závislosti na směru působících sil rozeznáváme deformace jednoduché a složené. Jednoduché deformace dělíme na deformace tahem, tlakem, smykem, kroucením (krutem) a ohybem. Složené deformace je kombinace dvou a více jednoduchých deformací.

5.1 Dva druhy deformace:

5.1.1 Elastická deformace

Elastická (pružná) deformace je vratná změna tvaru tělesa. Těleso získá původní tvar, po odlehčení zatěžovací síly. Elastická deformace vzniká, pokud na těleso působí síla, ale nepřekročí mez úměrnosti.

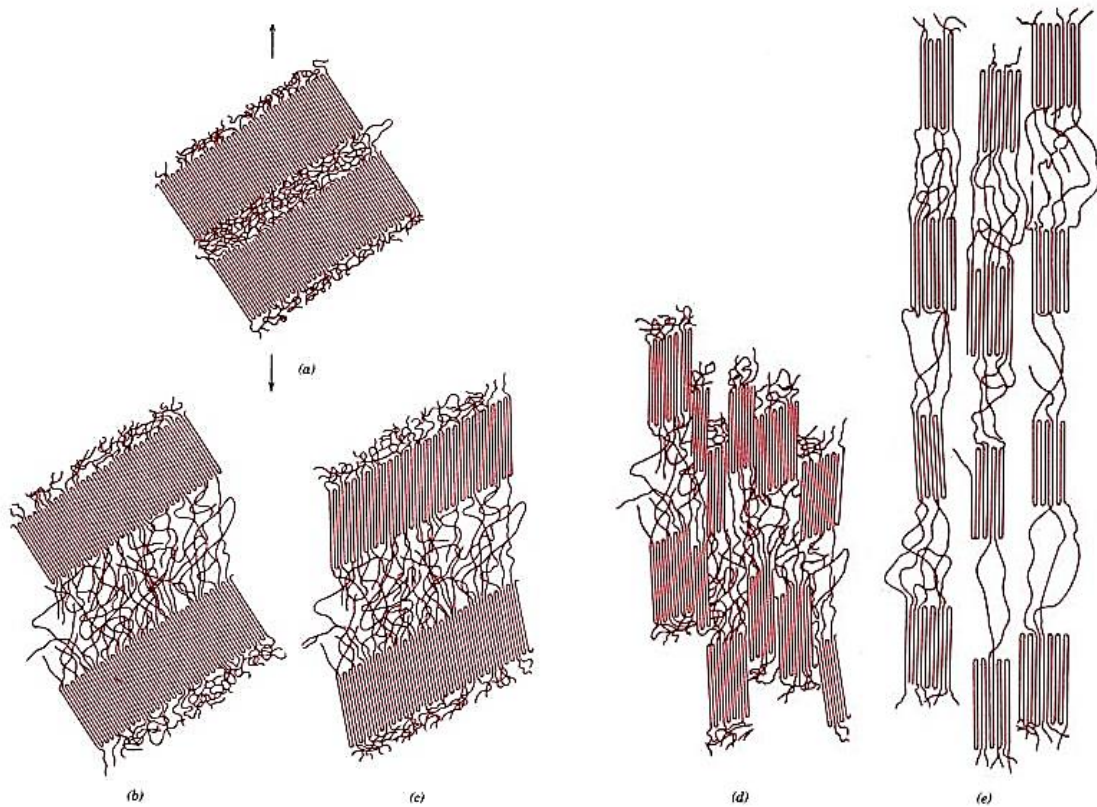
Mezi napětím a elastickou deformací platí jednoduchá přímá úměrnost, jež vyjadřuje a popisuje Hookův zákon. Podstata pružné deformace je taková, že účinkem působícího napětí se molekuly jen nepatrně roztáhnou, aniž by došlo ke vzájemnému a trvalému přesunu. Molekuly se vrátí do rovnovážné (původní) polohy, jakmile dojde k odlehčení vnitřní síly [19].

5.1.2 Plastická deformace

Plastická (trvalá) deformace je nevratná změna tvaru tělesa. Je to deformace, která vzniká tehdy, překročí-li napětí, působící na těleso, mez, po níž platí Hookův zákon. I po odlehčení zatěžujícími silami těleso zůstává v deformovaném stavu. V plastické oblasti deformace je vztah napětí a deformace výrazně komplikovanější než v pružné oblasti. Na rozdíl od deformace pružné se zde projevuje jasně i vliv teploty a rychlosti zatěžování.

Na počátku deformace odpovídá struktura polymeru případu (a) na Obr.4, tj. v oblasti mezi krystalickými oblastmi se nachází amorfní oblasti. V prvním stádiu deformace (elastická oblast (b)) dochází k malému prodloužení řetězců, které mezi sebou vážou krystalické oblasti. Během třetího stádia ((c) počátek plastické oblasti) dochází k naklánění lamelár-

ních krystalických vrstev. Ve třetím stádiu (d) (Obr.4) dochází již k separaci jednotlivých krystalických bloků. Na závěr deformace (e) pak dochází k orientaci krystalických segmentů a řetězců makromolekul v amorfní oblasti do směru působícího napětí [20].



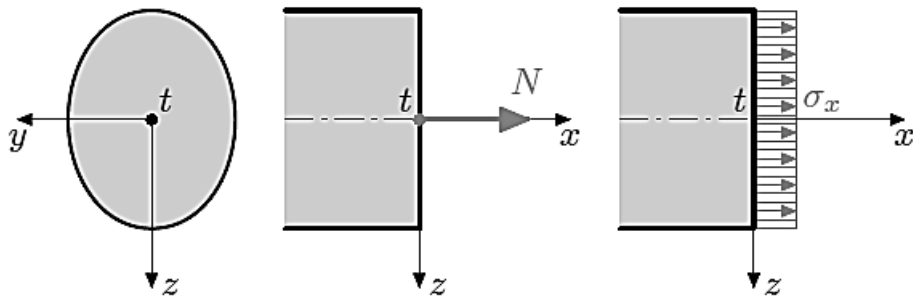
Obr. 4 Znárodnění plastické deformace polymerů [20]

5.2 Základních deformací podle typu působících vnějších sil:

5.2.1 Deformace tahem a tlakem

U prostého tahu a tlaku je normálové napětí rovnoměrně rozděleno na celou plochu průřezu A . Průběh normálového napětí v průřezu $\sigma_x(y, z)$ je dán vztahem:

$$\sigma_x(y, z) = \sigma_x = N/A$$

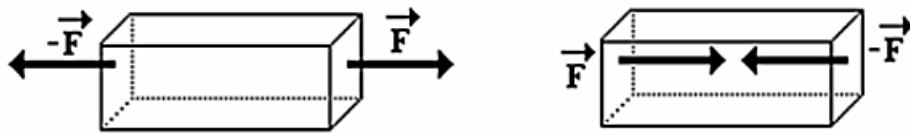


Obr. 5 Rozdělení normálového napětí

Pro prostý TAH platí: $N > 0$ a $\sigma_x > 0$

Pro prostý TLAK platí: $N < 0$ a $\sigma_x < 0$

[21]



Obr. 6 Působení tahu a tlaku na těleso [22]

5.2.1.1 Tah

Tah je vyjádřením působící síly F , kolmo na rovinu plochy S , a na té je rovnoměrně spojitě rozložena. Tedy:

$$\sigma_t = \frac{F}{S}$$

Tah je definován tehdy, zůstanou-li příčné řezy rovinné a protažení je v celé délce konstantní. Osa protahovaného tělesa musí zůstat stejná, nesmí se vychýlit.

Poměrné prodloužení je dáno vztahem:

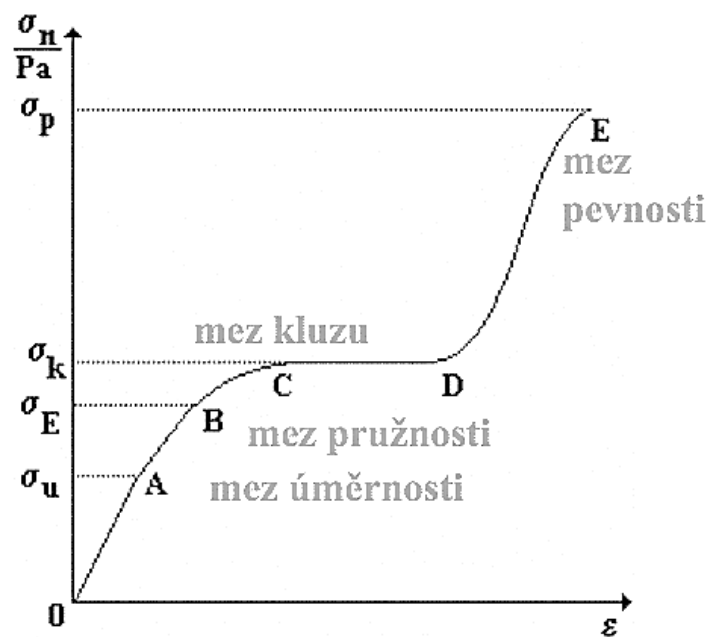
$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Kde

$$\Delta l = l - l_0$$

5.2.1.2 Deformační křivka

Zkouška tahem bývá velmi často používána v technické praxi při konstantní deformační rychlosti. Pozoruje se závislost smluvního napětí σ_s na poměrném prodloužení ε_γ . Smluvní napětí je vymezeno jako poměr deformační síly F a průřezu S_0 deformovaného vzorku. S_0 je u smluvního napětí výchozí průřez vzorku [23].



Obr. 7 Všeobecná tahová (deformační) křivka [22]

Souvislost mezi poměrným prodloužením (ε) a napětím (σ) probíhá až do bodu A (Obr.7) lineárně. Tato mez se nazývá mez úměrnosti. Když nyní zkušební tyčinku odlehčíme, vrátí se do původního stavu (velikosti a tvaru). Správné nalezení meze úměrnosti je nesnadné a proto se obvykle zjišťuje bod B (mez pružnosti). Jakmile je dosaženo meze pružnosti nastává neměnná deformace v hodnotě 0,005% z původní délky. V praxi je to zanedbatelná hodnota a proto se oba body spojují.

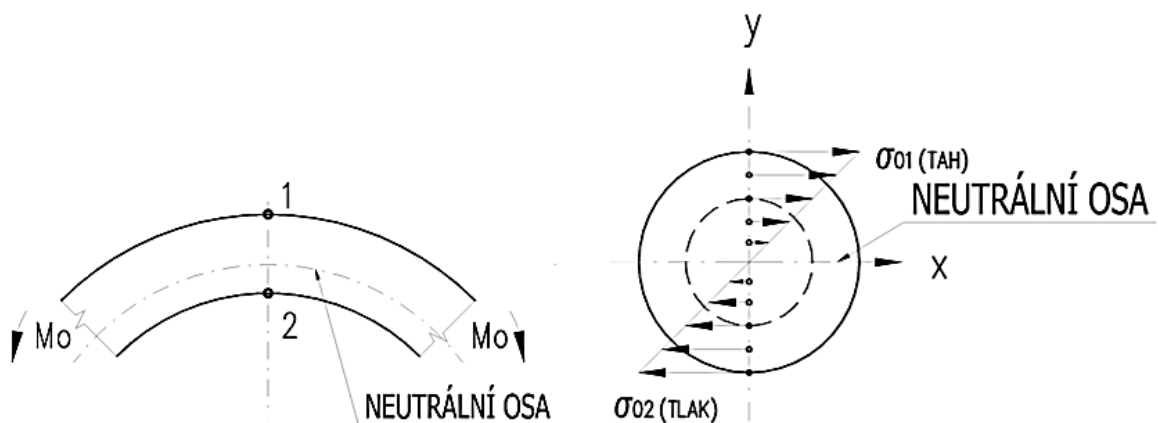
Při pokračujícím zatěžování roste poměrné prodloužení rychleji než napětí. Bod C je mez kluzu. Zde se zkušební tělísko prodlužuje, aniž by narůstalo napětí. Mez kluzu je velmi dobře zjištěitelná u houževnatějších materiálů, a proto je počáteční hodnotou pro výpočty pevnosti.

Při dalším zatěžování i nadále roste prodloužení až do meze pevnosti E , jemuž odpovídá maximální smluvní napětí. Zejména u křehkých materiálů je to důležitá číselná hodnota.

5.2.2 Deformace ohybem

Deformace ohybem vzniká u tělesa, pokud síla působící na těleso je kolmá nebo pod úhlem na osu tělesa. Popřípadě je-li těleso zatíženo ohybovým momentem tj. moment působící v ose tělesa.

U těles (součástek) namáhaných ohybem je napětí rozloženo po průřezu nerovnoměrně. Na vnější straně (číslo 1 na obr.8) ohybu nalezneme největší napětí a to se snižuje směrem k neutrální ose. Naopak na největší tlakové napětí je na vnitřní straně (číslo 2 na obr.8). Neutrální osa je místo kde je nulové napětí a je to průsečnice neutrální vrstvy s rovinou řezu součásti.



Obr. 8 Ohyb - znázornění neutrální osy a napětí [24]

K určení napětí v průřezu musíme vyjít z rozboru deformace. Vyjdeme z předpokladu, že příčné řezy, které byly rovinné před deformací, zůstanou rovinnými i po deformaci.

5.2.3 Deformace smykem

Nechť na kvádr o rozměrech a , b , c působí ve stěně bc ve směru hrany b síla F . Protilehlá stěna b nechť je upevněna (obr. 9). Pak nastane zkosení hranolu, přičemž posunutí horní stěny označíme Δs . Toto posunutí je přímo úměrné působící síle, délce hrany a a nepřímo úměrné plošnému obsahu $S=bc$

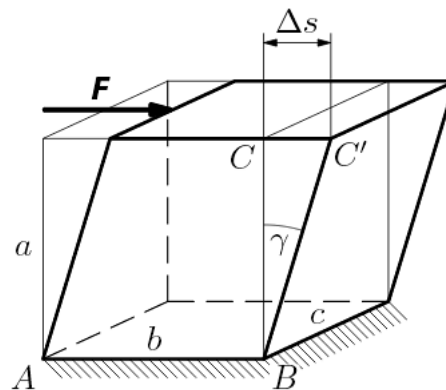
$$\Delta s = \frac{F \cdot a}{G \cdot S}$$

Tento vztah se nazývá Hookeuv zákon pro smyk.

Kde G je modul pružnosti ve smyku.

Deformační energie při smyku je :

$$u_s = \frac{U}{V} = \frac{\tau^2}{2 \cdot G} = \frac{\gamma \cdot \tau}{2} = \frac{\gamma^2 \cdot G}{2}$$



Obr. 9 Kvádr deformovaný smykem [24]

5.2.4 Deformace krutem

Je namáhání krouticím momentem, který působí v rovině kolmo na podélnou osu součásti.

Rovinné řezy zůstávají rovinné, pouze se vůči sobě natočí o daný úhel a vzniká napětí τ_k

Uhel zkroucení:

$$\varphi = \frac{2M_k l}{G \pi r^4}$$

[25]

6 KRYSTALIZACE POLYMERNÍCH LÁTEK

6.1 Fázová struktura polymerů

Struktura makromolekulárních látek je význačná tím, že jejich řetězec makromolekula je složen z velkého počtu stejných základních úseků (merů), spojených kovalentními vazbami. I přesto mohou polymery existovat v tuhém i kapalném stavu, téměř stejně jako je tomu u nízkomolekulárních látek. V amorfním (kapalném) stavu mohou makromolekuly polymerů být v mnoha rozdílných prostorových podobách, vzhledem k tomu, že mají volnou rotaci kolem jednoduchých řetězcových vazeb. V ideálním amorfním stavu jsou úseky řetězců makromolekul uspořádány zcela náhodně a bez jakéhokoli řádu a na sobě nezávisle. Pokud nastanou vhodné termodynamické podmínky, tak se úseky makromolekul mohou samy začít uspořádávat a tím by vznikl pravidelně prostorově uspořádaný stav, v němž je potlačena volnost rotace kolem vazeb. Tento stav se nazývá krystalický stav. Čistého na 100% zkrystalizovaného polymeru nelze snadno docílit, vždy jsou přítomny, i když jen v malé, ale i velké míře, amorfní části.

Mimo těchto základních dvou stavů rozeznáváme také stavy přechodové, nebo také jinak řečeno mezomorfni. Tyto struktury mají pravidelné uspořádání stejně jako krystalické polymery, ale rozdíl je v rozměrech uspořádání. Krystalické části mají uspořádání trojrozměrné, kdežto mezomorfni pouze jednorozměrné (nematičká struktura) a dvourozměrné (smektičká struktura). Nematičká struktura je charakteristická rovnoběžným uložením částí sousedních molekul většími nebo menšími úseky. U smektičkých struktur se uplatňuje kromě podélného rovnoběžného uspořádání také pravidelné uspořádání boční.

Rentgenové difrakční snímky dokazují, že v polymerech mohou vznikat krystalické zóny s trojrozměrným uspořádáním, ale vyžadují k tomu vhodné podmínky, a moc se neliší od struktury běžných krystalů. Současně je známo, že vyjma krystalických oblastí se v polymerech nachází také amorfni oblasti. Z toho vyplývá, že krystalizace neprobíhá v celé hmotě.

Krystalický stav polymerů je komplexní systém vzhledem k polykrystalickému charakteru struktury polymerů a s ohledem na skutečnost, že krystalizující jednotky nejsou vzájemně izolované celky, ale úseky sloučené v dlouhé řetězce. Lze soudit, že vzniká celá skupina typů s různě dokonalou skladbou v závislosti na chemickém složení polymeru a podmínkách při krystalizaci. Vzhledem k zjištěným skutečnostem, že rozměry krystalitů jsou men-

ší než délka molekul polymerů, předpokládáme, že je jedna makromolekula poskládána do jednoho krystalitu nebo zasahuje do krystalické i amorfni části [27].

6.1.1 Struktura amorfniých polymerů

Jsou-li molekuly pravidelně neuspořádané nebo neorientované, bez toho aby byly jejich vzájemné vzdálenosti pravidelně rozděleny, pak není možné proložit strukturními body žádné mřížkové roviny.

Mezi jednotlivými strukturami v materiálu (krystalická a amorfni část) nelze vést ostrou hranici.

Amorfni stav může existovat jestliže: Mají-li boční skupiny atomy o velikém poloměru, sférické zábrany omezující sklon ke krystalizaci, nebo jestliže jsou skupiny složité. Nesmí být opomenut neuspořádaný růst řetězců, ty od začátku obsahují zauzlení.

U polymerních materiálů se vnitřní energie (U) příliš neliší. Amorfni látky mají podobné U jako krystalické. Z některých výzkumů vyplývá, že vedle amorfni neuspořádané struktury může v polymerním materiálu existovat i určité uspořádání, nemáme na mysli krystalickou strukturu ale spíše "chomáčkovité" uspořádání. Jsou to shluky náhodně uspořádaných makromolekul. Amorfni polymer je možné taky získat prudkým ochlazením taveniny pod teplotu skelného přechodu [28].

6.1.2 Struktura krystalických polymerů

Za čistě krystalickou látku můžeme považovat pouze takové látky, které mají ve své elementární struktuře pravidelně se opakující jednotky, ve stejných vzdálenostech ve třech prostorových směrech, jež neleží v jedné rovině.

U polymerních látek vznikají podstatně složitější struktury v porovnání s anorganickými látkami, to je zapříčiněno složitostí vazebných sil a přítomností vazeb, které působí v určitém směru. Krystalizaci polymerů můžeme dosáhnout dlouhodobou temperací na středních teplotách. Při pomalém chládnutí je materiál postupně zkrystalizován.

Krystalizační rychlost je vymezena rychlostí zrodu zárodků (rychlost nukleace) a rychlostí růstu již vzniklých zárodků.

Domníváme-li se, že počet zárodků je hodně velký, může být na krystalizaci polymerů aplikována Avramiho rovnice z roku 1939 původně odvozená pro látky s nízkou molekulovou hmotností.

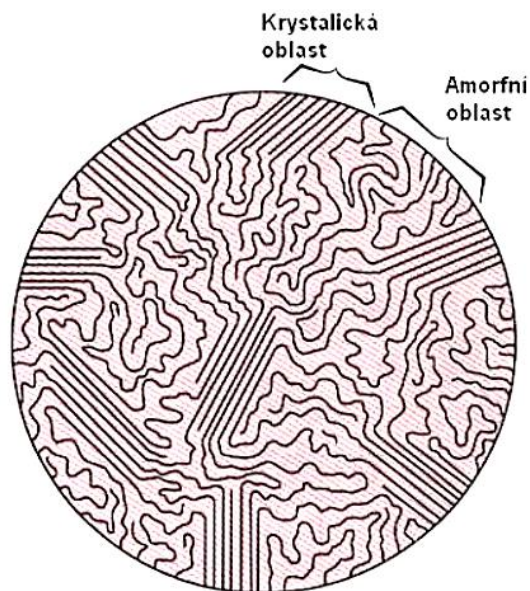
$$\alpha = 1 - e^{-K_0 t^n}$$

kde α je podíl krystalické fáze, konstanta n leží v rozmezí 3 a 4, veličina K_0 značně závisí na teplotě. Platí

$$K_0 = C_1 - \frac{C_2}{k \cdot T}$$

kde T je absolutní teplota, k je plynová konstanta a C_1 a C_2 jsou konstantní koeficienty.

[28]



Obr. 10 Struktura semikrystalického polymeru [30]

6.2 Krystalizace polymerů

Polymery u nichž je známo, že mají pravidelné uspořádání základních stavebních prvků, mohou krystalovat. Pro většinu polymerů je krystalizace nedílnou součástí. Je zapotřebí kineticky příhodných podmínek, proto aby mohl krystalizace schopný polymer zkrystalizovat. Polymery jsou schopny krystalizovat v teplotním rozmezí mezi teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tání (T_m). Teplota ve velké míře ovlivňuje rychlost krystalizace.

Jestliže leží teplota krystalizace v blízkosti T_m , je krystalizace velmi pomalá (málo zárodků). Jestliže snížíme teplotu při krystalizaci, rychlost se zvýší až začne dosahovat maxima. Při dosažení krystalizačních teplot blízkých T_g se opět rychlost krystalizace rapidně sníží (vysoká viskozita).

Průběh krystalizace je znázorňován esovitou izotermou. Na začátku izotermy nebývá patrný růst krystalinity, později je nárůst strmý (rychlý), nakonec můžeme pozorovat zdánlivý konec krystalizace, avšak při setrvání na stálé krystalizační teplotě může dojít další nárůst krystalinity – sekundární krystalizace.

Na počátku krystalizace se odehrává největší část krystalizačního procesu a to primární krystalizace, zatím co pomalé pokračování je označeno jako sekundární krystalizace. Rychlost primární krystalizace se označuje hodnotou poločasu ($t_{0,5}$), což je čas za který proběhne polovina krystalizační změny. Hodnotu poločasu lehce určíme z krystalizačních izoterm. Během první (primární) krystalizace vznikají v materiálu morfologické útvary nazývané sférolity. Ty jsou složeny z typicky uspořádaných (orientovaných) krystalitů a přidružené amorfni fáze.

Krystalizační proces se skládá ze dvou dějů: 1. Nukleace (tvorba zárodků krystalizace) 2. Růst (jejich další růst) [27].

6.2.1 Nukleace

Nukleace polymerů se sklonem ke krystalizaci se popisuje nukleační teorií. Ta popisuje že je v tavenině při teplotách nad T_m v následkem místního kolísání teploty rovnovážné rozdělení velikosti částí řetězce, jejichž počet se exponenciálně zmenšuje se zvyšující se velikostí těchto celků – embryí. Při ochlazení taveniny pod teplotu tání se zvýší počet embryí. U každé teploty krystalizace existuje kritická velikost zárodků, při níž dochází k nezvratnému růstu embryí, nikoli rozpadání.

Rychlost tvorby zárodků o kritické velikosti (I) je dána vztahem:

$$I = I_0 \exp[-(E_D + \Delta F^*)/kT]$$

I_0 - frekvenční faktor, málo závislý na teplotě

E_D - aktivační energie potřebná pro přechod z amorfni fáze k povrchu krystalu

k - Boltzmanova konstanta

ΔF^* - rozdíl energie mezi amorfni fází a krystalickým zárodkem o kritické velikosti

Hodnota ΔF^* se vypočítá jako maximum výrazu ΔF , který představuje volnou energii tvorby krystalizačního zárodka z amorfni fáze. Výrazy ΔF^* a ΔF se liší geometrií a typem uvažovaných krystalizačních zárodků. Veličina E_D se u polymerů běžně ztotožňuje s aktivační energií viskózního růstu, která se v omezeném rozmezí teplot pod T_m velmi nemění.

Sledováním vzorku pod mikroskopem se dá přímo změřit hodnota I . Nukleační proces vyjádřený rovnicí pro výpočet I je nazýván homogenní nebo termická nukleace. Sferolitické útvary se objevují při této homogenní nukleaci, náhodně v prostoru a čase. Nejsou pozorovány stejné útvary na stejných místech po roztavení a nové krystalizaci. Tento případ se v praxi vyskytuje jen velmi zřídka. Častější případy se vyskytují kdy má nukleační postup charakter heterogenní nebo pseudohomogenní.

Pokud jsou v polymeru zastoupeny cizí heterogenní látky s dutinami nebo póry na povrchu, je možné, že v těchto místech přetrvávají krystalické zárodky i velmi vysoko nad T_m . Tato místa jsou pak centra růstu od $t=0$, ihned po přechodu na krystalizační teplotu. Počet těchto center, ve kterých vzniká krystalizace, závisí na době a teplotě tavení, jestliže póry a trhliny na nečistotách mají různou velikost.

Cizí látky obsažené v polymeru (katalyzátory, nečistoty, pigmenty, stabilizátory apod.) mohou mít kromě pórů a trhlín rovněž hladké lehce smáčitelné plochy. Na těchto místech zárodky nepřežijí proces tání, ale při ochlazování na krystalizační teplotu se na těchto místech začnou objevovat krystalizační zárodky, díky snadné tvorbě krystalu na jejich povrchu.

Při velkém počtu cizích látek v materiálu, se sférolity začnou objevovat náhodně v prostoru i čase. Tento typ nukleace se nazývá pseudohomogenní. Je velmi ovlivněna cizími látkami v materiálu [27].

6.2.2 Růst

V mnoha případech izotermní krystalizace bylo potvrzeno, že poloměr sférolitů vzrůstá lineárně s časem. Rozbor teplotní souvislosti rychlosti růstu ukázala, že rychlost růstu je určována sekundární povrchovou nukleací a nikoliv difuzí na rozmezí krystalu a taveniny. Po rychlost růstu v tedy platí vztah

$$v = v_0 \exp[-(E_D + \Delta F_s^*)/kT]$$

který je formálně totožný se vztahem pro homogenní nukleaci (I). Rozdíl je v tom, že hodnota ΔF_s^* je menší než ΔF^* . To znamená, že u sekundárního krystalizačního zárodku je rozdíl volné energie mezi krystalickou a amorfni fází menší než u zárodku primárního. Sekundární nukleace probíhá tedy mnohem rychleji než primární. Podle geometrie uvažovaného sekundárního zárodku se liší výrazy ΔF_s^* .

Teplota, při které je rychlost nárůstu největší, je závislá na vztahu mezi aktivační energií přechodu rozhraní krystal-tavenina a termodynamickými veličinami určujícími kritickou velikost zárodku. Rychlost růstu je řízena členem ΔF_s^* v blízkosti teploty tání, což vysvětluje silnou vazbu rychlosti růstu na teplotě v této oblasti. V zóně teplot pod maximem rychlosti je složka ΔF^* málo uplatněna. Změny v rychlosti růstu souvisí s teplotní závislostí aktivační energie E_D segmentového pohybu [27].

6.3 Primární krystalizace

Nukleace homogenních nebo heterogenních (předurčených) zárodků nám může určovat průběh primární krystalizace.

Po homogenní nukleaci může následovat růst:

- ve tvaru válců s konstantním průřezem – fibrilární růst
- vrstev s konstantní tloušťkou – dvojrozměrný (plošný) růst - lamelární
- ve tvaru koulí – růst sférolitický

Ve všech třech případech probíhá růst lineárně, závisle na čase. Pánové Avrami a Evans dokázali, že takové izotermní krystalizační procesy se řídí rovnicí:

$$\Theta = e^{-Kt^n}$$

Θ – zlomek nezkrytalizované fáze v čase krystalizace t

K - konstanta charakteristická pro mechanismus nukleace a růstu

n – konstanta, jejíž hodnota je 1-4, v závislosti na typu nukleace a růstu

V tab. 4 jsou představeny výrazy pro K a n , v závislosti na různých mechanismech krystalizace.

Tab. 4 Výrazy pro K a n pro různé mechanismy krystalizace [27]

Nukleace	Růst	K	n
Heterogenní	Fibrilární	$\pi/2 d^2 N v$	1
Heterogenní	Plošný	hmN	1
Heterogenní	Sférolitický	$4/3 \pi N v^3$	3
Homogenní	Fibrilární	$\pi/4 d^2 I v$	2
Homogenní	Plošný	$h/2 m I$	2
Homogenní	Sférolitický	$\pi/3 I v^3$	4

d – průměr fibrily

N – počet předurčených krystalizačních zárodků (heterogenních)

h – tloušťka vrstvy

m – rychlost růstu plochy

v – rychlost růstu

I – rychlost tvorby primárních zárodků

Při krystalizaci nevzniká ideální krystalická struktura, proto se dělá analýza průběhu primární krystalizace většinou tímhle způsobem: krystalizační proces je chápán jako fázová změna, jejímž výsledkem je krystalická struktura charakterizována V_{sp} (objem) na konci primární krystalizace [27].

6.4 Sekundární krystalizace

Po primární krystalizaci vznikne nedokonalá krystalická struktura. Při prodloužení doby krystalizace je možné i nadále pozorovat pomalejší krystalickou činnost, tu nazýváme sekundární krystalizace. Nesmí se na sekundární dokrystalizování zapomínat, jelikož má velký význam. Mění se krystalinita a zároveň s ní i některé rozměrové a fyzikální vlastnosti, což je v praxi velmi nežádoucí. Jedním z faktorů, které ovlivňují sekundární krystalizaci, je tepelná historie vzorku. Analýza prokázala, že se sekundární krystalizace skládá se dvou dějů současně probíhajících, a to další krystalizace a překupování již vzniklé amorfni fáze [27].

7 HODNOCENÍ KRYSTALOVÉ STRUKTURY POLYMERŮ

U krystalických polymerů není nikdy struktura 100% čistě složena z krystalické fáze, vždy je v ní z větší či menší části obsažena i amorfni část. Poměr mezi amorfni a krystalickou strukturou má vliv na fyzikálně mechanické vlastnosti, z tohoto důvodu je zapotřebí určit amorfni a krystalický podíl v polymeru. Dále je nezbytné pro pochopení chování krystalických materiálů a pro sledování sekundární krystalizace i znát metody jak sledovat krystalizaci v polymerech.

7.1 Určování krystalického a amorfniho podílu polymerů

Amorfni a krystalický podíl se dá v polymeru určovat mnoha způsoby, zde uvedené jsou jen jedny z mnoha známých metod. V diplomové práci se zabývám rentgenografickou metodou.

Vybrané způsoby určování krystalického a amorfniho podílu:

- rentgenograficky (RTG difrakce) – přímá metoda
- objemové metody (určení hustoty) – musíme znát měrné objemy (hustotu) zcela krystalického a amorfniho polymeru, aby bylo možné vypočítat krystalinitu
- pyknometrická metoda – pomocí pyknometru se určí hustota vzorku a tím krystalinita s pomocí známé hustoty zcela amorfniho a krystalického polymeru
- metoda hydrostatického vážení – stanovení hustoty a dále výpočet krystalinity
- kalorimetrické metody (např. DSC), základ je zjištění ΔH vzorku a srovnání se známými hodnotami ΔH krystalické a amorfni fáze.
- infračervená spektrometrie – na základě IČ spekter krystalických a amorfni polymerů
- jaderná magnetická rezonance [27]

7.1.1 Rentgenografické stanovení krystalinity

Z difrakce rentgenových paprsků získáváme nejdůležitější informace o stavu krystalové struktury polymerů. Kromě krystalických reflexů můžeme v rtg difrakčním spektru pozorovat i přítomnost amorfniho difúzního pozadí. Porovnáním ploch (intenzity) obou složek můžeme získat kvantitativní přehled o množství krystalické a amorfni fáze.

Pod pojmem rentgenové záření (ve zkratce RTG, X-ray) je míněn krátkovlnný svazek elektromagnetického záření, s vysokou energetickou hodnotou. Rentgenografický svazek je

proud částic, nazývaných fotony, jež mají energii E , nebo elektromagnetické pole vymezené vlnovou délkou λ , frekvencí ν .

7.1.1.1 Braggova rovnice

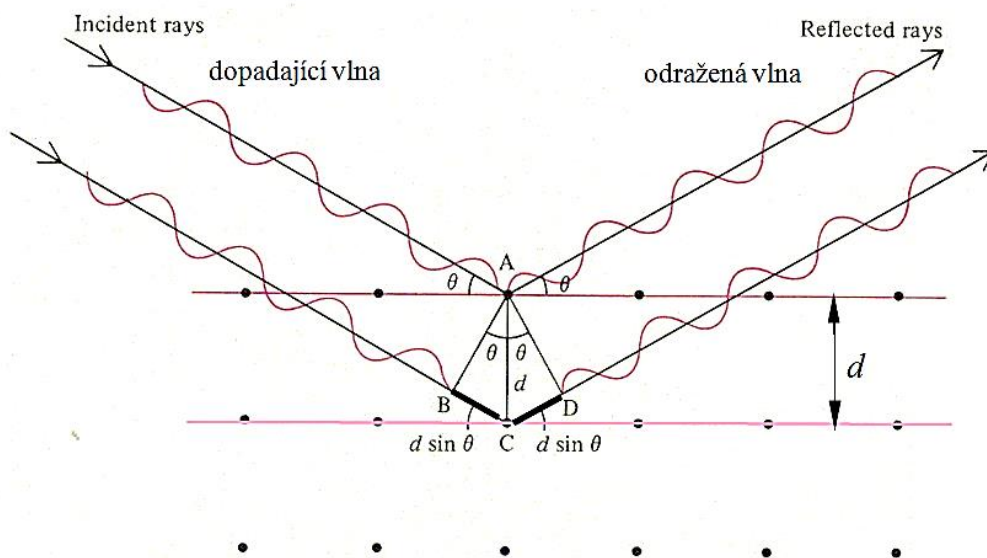
Máme dvě rovnoběžné krystalické roviny, na které dopadá rentgenové záření. Paprsky dopadající na roviny jsou rovnoběžné (ve fázi). Po dopadu na horní rovinu je paprsek rozptýlen (odražen), druhý paprsek dopadne na druhou rovinu později a je také rozptýlen. Odražené paprsky musí být opět ve fázi, aby se jejich intenzita zvýšila. Proto musí být vzdálenost, kterou urazí druhý paprsek oproti prvnímu ($BC + CD$), rovna celistvému násobku n vlnové délky λ dopadajícího záření:

$$BC + CD = n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde θ - úhel dopadu paprsku na krystalickou rovinu

d - je vzdálenost mezi sousedními rovinami krystalu

Jestliže jsou oba paprsky ve fázi, pak navzájem interferují, což znamená, že se sčítají a tím pádem zesilují intenzitu [29].

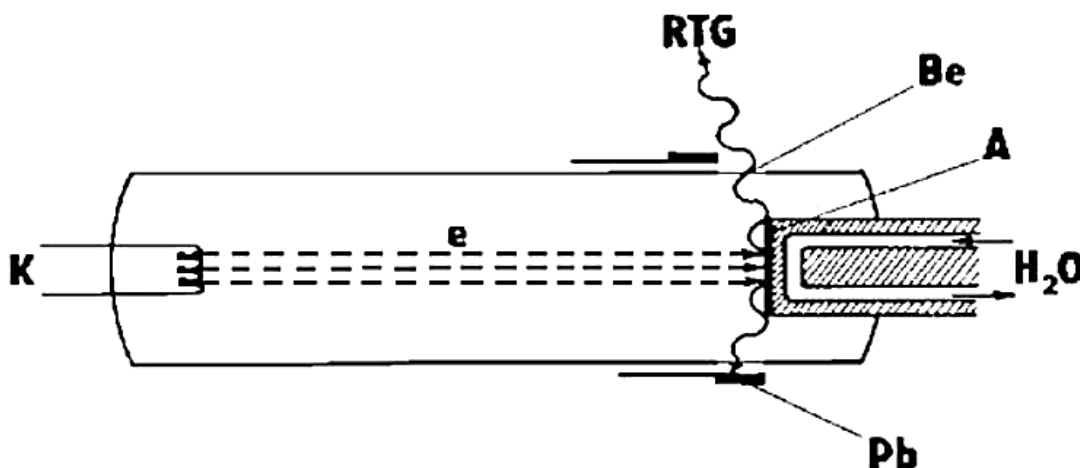


Obr. 11 Dopad a odraz RTG záření na krystalické roviny

7.1.1.2 Zdroj rentgenového záření – rentgenka

U rentgenové difrakce je nejčastěji používáno monochromatické záření, které má vlnovou délku v rozmezí 0,05 – 0,25 nm. Takové záření vznikne, dopadají-li na atomy hmoty vysoce urychlené elektrony. Na stejném principu pracují i rentgenové lampy, nebo-li rentgenky. Ty se skládají ze dvou elektrod (anoda, katoda) zatavených do vakuové skleněné trubice. Mezi elektrodami proudí vysoké napětí, to se pohybuje v rozmezí 20 – 60 kV. Katoda je z wolframového vlákna, které je rozžhavené na hodně vysokou teplotu. V katodě vyprodukované elektrony jsou urychlovány elektrickým napětím, a následně dopadají s velmi vysokou energií na anodu – antikatomu (Cu, Co, Mo aj). Kinetická energie elektronů je při dopadu přeměněna z větší části na tepelnou energii. Rentgenku je proto nutno velmi intenzivně chladit vodou. A asi jen 1% energie z uvolněných elektronů je využita na emisi RTG záření.

Nárazy do elektronových obalů atomů antikatomy => excitace elektronových obalů, při návratu do neexcitovaných stavů vyzařují tyto původně excitované elektrony antikatomy potřebné rentgenové záření [29].



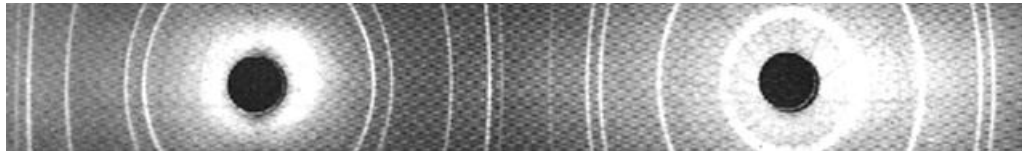
Obr. 12 Schéma rentgenky [29]

K – katoda, A – anoda, e – proud elektronů, Be – berylliové okénko

7.1.1.3 Záznam RTG difrakce

Výsledky měření RTG-difrakce měřeného vzorku jsou zaznamenávány na difraktogramu s difrakčními liniemi nebo na Debyeogram se zaznamenanými difrakčními liniemi.

Na Debyegramu (filmový pásek) jsou zaznamenávány difrakční linie rozloženy symetricky kolem otvorů pro primární záření a lapače primárního záření. Tyto pásy se velmi pečlivě proměřují - vzdálenost linií odpovídá difrakčnímu úhlu Θ a optické zčernání nebo naopak průsvitnost - odpovídá intenzitě reflektovaného záření.

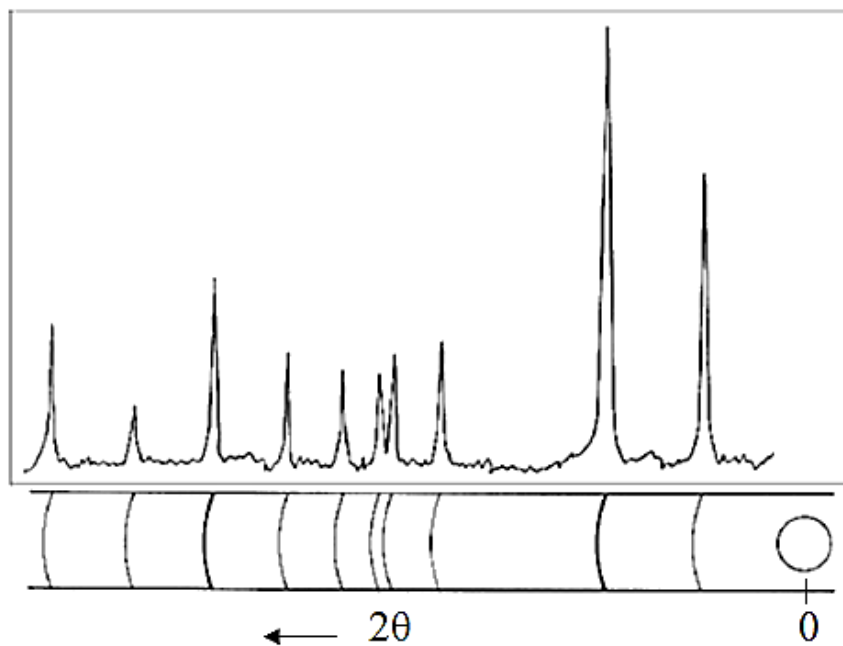


Obr. 13 Filmový pásek – Debyegram [29]

Digitální data o poloze a intenzitě linie se rovnou zpracovávají počítačem a pro lepší přehlednost se z nich vytváří difraktogramy (spojnicové grafy). Difraktogram je graf, na kterém je v horizontální ose vynesena difrakční úhel Θ (popř. jeho dvojnásobek 2Θ) a na vertikální (svislé) ose intenzita zaznamenaného RTG záření.

Rozložení linií na filmovém pásku odpovídají píkům (vrcholy) jednotlivých úhlů difraktogramu. Digitální záznamy jsou zcela běžné u moderních přístrojů (difraktometry). Je na ně zaznamenávána přímo intenzita difraktovaného záření jednotlivých vrcholů.

Velkou výhodou digitálního záznamu oproti filmovým páskům je, že se nemusí zdlouhavě, přesně a ručně proměřovat, ale mnohem jednodušší cestou se vyhodnotí v počítači. Hlavní výhodou difraktometrů je zjednodušení, zrychlení a především zpřesnění vlastního rentgenometrického měření i vyhodnocení záznamu.



Obr. 14 Záznam stejné látky na difraktogramu a Debyeogramu [29]

7.2 Metody pro sledování krystalizace polymerů

Metody pro sledování průběhu krystalizace lze rozdělit do dvou skupin a to jedna skupina se zaměřením na sledování rychlosti izotermního růstu krystalické fáze z přechlazené taveniny a druhá skupina je zaměřena na mikroskopické sledování izotermní rychlosti tvorby a růstu morfologických útvarů, v nichž látky s makromolekulární skladbou krystalizují.

Vybrané metody pro sledování krystalizace polymerů:

- Dilatometrie
- Hustotní vážení
- Mikroskopické metody

7.2.1 Dilatometrie

Nejčastěji používaná metoda pro sledování plynulého průběhu krystalizace polymerů. Nejvíce se používají dilatometry s rtuťovou náplní (zatavené a ohnuté dilatometry).

Jednou z nevýhod dilatometrického sledování polymeru při krystalizaci je čas. Poměrně dlouhou dobu trvá vyrovnání rozdílu teploty tavení a teploty krystalizace, to kvůli velké hmotě a nízké tepelné vodivosti skleněných částí dilatometru. Kvůli této skutečnosti není

možné určit přesný začátek krystalizace. Tato metoda není vhodná pro přesné určování krystalizace u polymerů s rychlým krystalizačním procesem.

Dilatometr se skládá z protáhlé baňky a do níž je vložen vzorek, a z kapiláry s jemným dělením. Dilatometr se vzorkem se naplní rtutí nebo jinou indikační kapalinou. Objemové změny vzorku se počítají ze změn výšky menisku při různých teplotách. Máme dva druhy dilatometrů a to se zábrusem a zatavené.

Měrný objem vzorku při teplotě T vypočteme ze vztahu

$$V_{sp} = \frac{V_T}{m}$$

m – hmota vzorku

V_T – objem při teplotě T , daný výrazem

$$V_T = V_0 + S\Delta h - V_{Hg}(\alpha_{Hg}\alpha_S)\Delta T$$

V_0 – objem vzorku při teplotě T_0

S – průřez kapiláry

V_{Hg} – objem rtuti při teplotě T_0

ΔT – rozdíl teplot $T-T_0$

α_{Hg} – koeficient objemové roztažnosti rtuti

α_S – koeficient objemové roztažnosti skla dilatometru

Δh – rozdíl hladin rtuti při teplotách T a T_0

[27]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 MATERIÁLY POUŽITÉ V DIPLOMOVÉ PRÁCI

V diplomové práci byly použity tři materiály o různé molární hmotnosti, z nichž byly připraveny vzorky. Všechny tři materiály byly i-polybuten-1 od firmy Lyondell Basell (Holandsko). Polybutene-1 DP 0401M (PB 0401M), Polybutene-1 PB 0300M, Polybutene-1 PB 0110M.

8.1 Obecné vlastnosti použitých materiálů

Jedná se o semi-krystalické homopolymery, které se používají tam, kde tečení, odolnost proti korozi, odolnost proti trhlinám a zvýšená tepelná výkonnost jsou klíčové požadavky.

Tyto polymery jsou vysoce kompatibilní s polypropylenem díky své podobné molekulární struktuře. Mohou být použity pro zlepšení mechanických vlastností při zvýšených teplotních zatížení. Ovšem jejich smísitelnost s polyethylenem je horší. Dále jsou ještě mísitelné s polymery, jako jsou termoplastické elastomery. Jejich relativně pomalá rychlost krystalizace umožňuje vynikající smáčivé vlastnosti [31].

8.2 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů

V tab. 5 jsou uvedeny základní fyzikální charakteristiky použitých materiálů. Jak vyplývá z hodnot indexu toku taveniny, tak PB 0110M má relativně mírný index proto, že je složen z dlouhých makromolekul, což má vliv i na pevnost v tahu na mezi kluzu, kde má opět vyšší hodnotu než ostatní dva vzorky. Naopak mez pevnosti při přetržení má DP 0401M nižší. Vzorky PB 0110M a PB 0300M mají velmi podobné fyzikální vlastnosti [31].

Tab. 5 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů [31]

Materiál	0110M	0300M	0401M
Hustota [g/cm^3]	0,914	0,915	0,915
Index toku taveniny [$\text{g}/10\text{min}$] ($190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$)(MFI)	0,4	4	15
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	450	450	450
Teplota tání [$^\circ\text{C}$]	117	116	114
Pevnost v tahu na mezi kluzu [MPa]	19,5	19,5	22
Mez pevnosti při přetržení [MPa]	35	35	29
Prodloužení při přetržení [%]	300	300	300

9 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Během přípravy vzorků a na měření byly použity dva přístroje a to ruční lis a rentgenové difrakční zařízení X'Pert Pro (PANalytical, Nizozemí).

9.1 Ruční lisy

Na roztavení plastového granulátu byl použit ruční lis v laboratořích fakulty technologické UTB. Tavná teplota byla nastavena na 190°C.

9.2 X'Pert Pro

Pro měření a vyhodnocování přechodu fáze II na I byl použit rentgenografický difraktometr od firmy PANalytical X'Pert Pro (Nizozemí). Výkon přístroje X'Pert Pro byl nastaven na 40 kV a 30 mA. Rozsah měření od 5° do 30° 2 θ při použití Bragg – Bretano konfigurace.



Obr. 15 Ruční lis



Obr. 16 Rentgenografický přístroj

10 POSTUP MĚŘENÍ

Cílem dané diplomové práce bylo připravit vzorky isotaktického polybutenu-1 a podrobit je mechanické deformaci za působení rozličných teplot a časů deformace. Dále bylo za úkol stanovit rychlost fázového přechodu II na I pomocí RTG difrakce, vyhodnotit zjištěné skutečnosti a porovnat.

10.1 Příprava vzorků

10.1.1 Lisování desky

Folii, ze které byly následně vyřezány vzorky, jsem připravila lisováním granulátu (proběhl výpočet navážky granulovaného plastu). V ručním lisu nahřátém na 190°C jsem vyhřála i lisovací desky s hliníkovým rámečkem (formou), který jsem si předem vytvořila z hliníkové folie. Po nahřátí lisu jsem vyjmula desky s rámečkem, do kterého jsem nasypala navážku granulátu příslušného vzorku iPB-1. Složení lisovacích desek bylo: na spodu byla deska kovová, na ní plastová folie s vysokou teplotou tání (proti přilepení granulátu na kov), na této folii hliníkový rámeček, na něm opět plastová folie a celé to bylo zatíženo druhou kovovou deskou. Tak složenou “formu“ jsem vložila do ručního lisu vyhřátého na 190°C. Lis byl ručně dotažen (tlak nebyl změřen) a zpuštěny stopky. Po dvou minutách jsem lis znova dotáhla (tlak nebyl změřen). Po celkové době pěti minut byl lis uvolněn a desky vytaženy. Horké desky se vzorkem jsem vložila do druhého lisu, který měl teplotu (23°C), 3 minuty proběhlo chladnutí. Za tři minuty byl vzorek chladný, vyjmut z formy a sejmuta ochranná plastová folie. Lisováním vznikla folie o velikosti 125 x 125 mm a tloušťce 0,14 mm.



Obr. 17 Navážka granulátu PB-1



Obr. 18 Hliníkový rámeček a plastové folie - ukázka

Byly vylisovány tři desky, pro každý materiál jedna. Z takto vytvořených polotovarů jsem již vyřezávala konečné vzorky, které byly použity pro experiment.

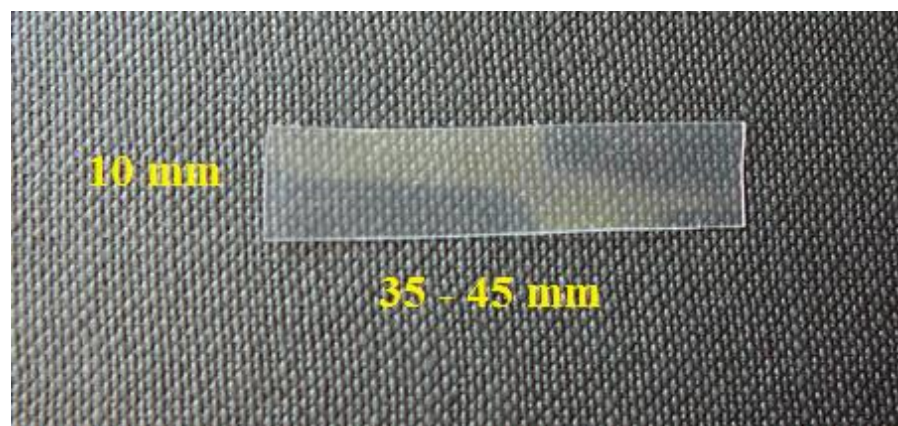
Velikost vzorků byla: šířka 10 mm, délka 35 – 45 mm a tloušťka 0,14 mm.

Lisování jednotlivých desek bylo provedeno:

Polybuten-1 PB 0110M – 30.9.2013

Polybuten-1 PB 0300M – 7.10.2013

Polybuten-1 DP 0401M – 11.11.2013



Obr. 19 Vzorek zkušebního materiálu

10.1.2 Postup tlakového zatížení vzorků

Na připravené vzorky jsem vyznačila značky pro následné stanovení procenta deformace. Po vložení do napínacího přípravku a pevném uchycení byl vzorek podroben deformaci. Při pokojové teplotě (RT) se vzorek napínal na pracovním stole, při vyšších teplotách byl vložen do kádinky s vodou, která měla potřebnou teplotu. Při vkládání vzorku do vody jsem začala natahovat vzorek (utahování šroubu na napínacím přípravku) až po 2 minutách, aby se vzorek aklimatizoval na danou teplotu. Po deformaci byl ponechán 10 minut v napínacím přípravku a poté vyjmut, připevněn na laboratorní sklíčko a ihned změřen v rentgenografickém přístroji. V případě dlouhodobého upevnění v napínacím přípravku se první měření provedlo ihned po napnutí. Vzorek byl upevněn v RTG přístroji i s ručním napínacím přípravkem.

10.2 Druhy vzorků a podmínky jejich přípravy

10.2.1 Druhy vzorků a jejich zatížení

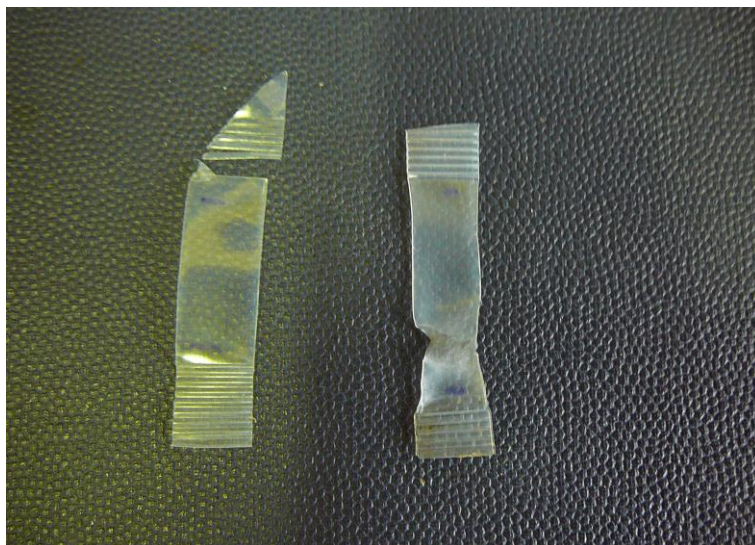
Připravené vzorky byly napnuty a prodlouženy (plastická deformace). Kontrolní vzorek byl ponechán bez zatížení, pro srovnání vlivu teplot a deformace na ostatní vzorky. Deformace byla provedena pomocí ručního napínacího přípravku dvěma způsoby:

-krátkodobě (10 minut) za působení rozlišných teplot (RT, 45°C, 80°C)

-dlouhodobě (celou dobu měření v RTG) za RT

Délka prodloužení zkoušeného materiálu byla o 10%, 20% a 30% jak u krátkodobé tak i dlouhodobé deformace.

Prodloužení o 30% nebylo možné provést pro materiály PB 0300M a DP 0401M při teplotě 80°C. Prodloužení bylo jen lokální (vznikaly krčky) a některé z napínaných materiálů se trhaly v místě uchycení.



Obr. 20 Ukázka prasklého vzorku (vlevo) a vzniku krčku (vpravo)

10.3 Měření v X'Pert Pro

V rentgenografickém přístroji X'Pert Pro PANalytical (Nizozemí) bylo provedeno měření na všech připravených vzorcích v časových intervalech (minuty, hodiny, dny) od počátečního roztavení a deformace vzorku. První měření difrakčního záznamu bylo provedeno po deformaci, která byla provedena nejpozději dvě hodiny po zchladnutí vzorku. U dlouhodobé deformace bylo provedeno měření ihned po natažení vzorku a u krátkodobé deformace po vytáhnutí vzorku z napínáku (10 minut). Pro kontrolní vzorek u všech třech materiálů bylo první měření provedeno do několika minut po vylisování a vychladnutí desek. Výsledkem měření byla série difraktogramů.

10.4 Metody vyhodnocování měření

Z difraktogramů se dá stanovit fázové složení vzorků, celkové % krystalické fáze, doba přechodu fáze II na I. Mě v první řadě zajímala rychlost přechodu fáze II na fázi I, což se stanoví z procentuálního zastoupení jednotlivých fází v materiálu v daném čase. Z takto vypočítaných hodnot se stanoví poločas přechodu fází. Dále se dá z jednotlivých difraktogramů zjistit velikost krystalitů fáze I a fáze II v daném čase. A nakonec jsem i použitím softwaru X'Pert HighScore (PANalytical, Nizozemí) vyhodnotila stupeň krystalinity (poměr krystalické a amorfni fáze).

10.4.1 Výpočet % fáze I

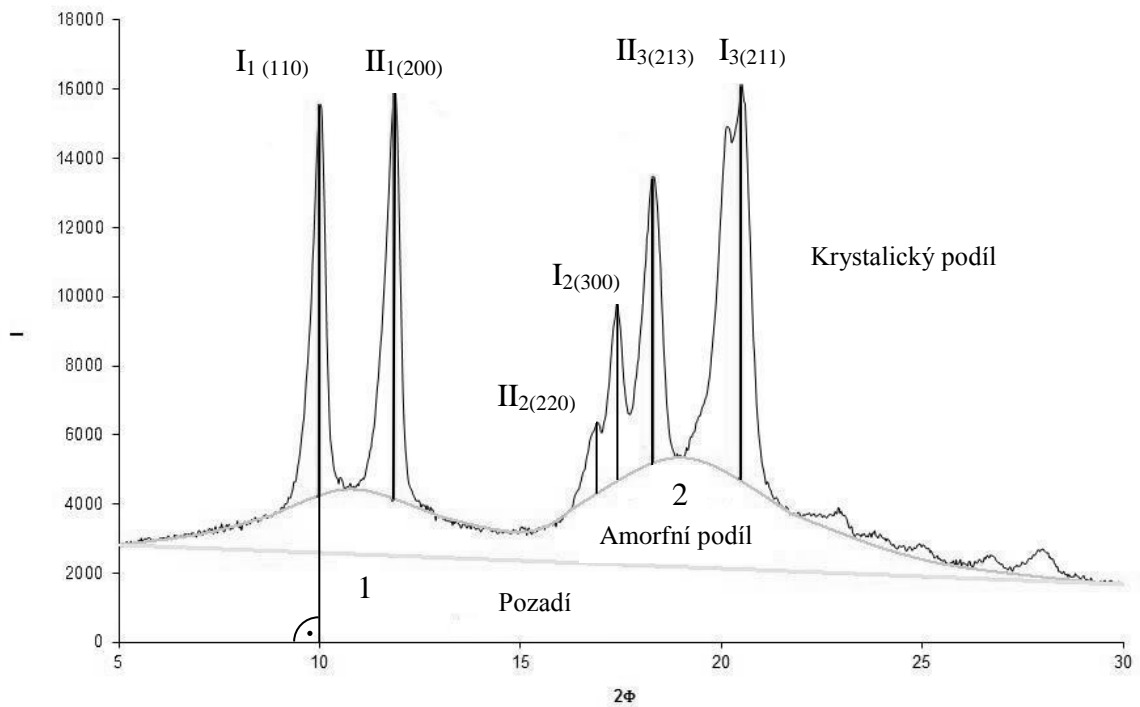
Procentuální zastoupení fází I a II je možné vypočítat z difraktogramu získaného RTG difrakcí (graf, na jehož ose x je znázorněn uhel odrazu paprsků 2Θ a na ose y je intenzita odrazu (I). Měření bylo prováděno v rozmezí 5° - 30° 2Θ v konfiguraci na odraz.

Při výpočtu fáze I jsem postupovala následujícím způsobem (obr. 22):

- Oddělení pozadí – přímka mezi krajními pozicemi (přímka č.1)
- Oddělení amorfni části od krystalické - pod křivkou je amorfni podíl a nad křivkou je krystalický podíl (křivka č.2)
- Zpuštění kolmice na osu x z jednotlivých difrakčních vrcholů
- Změření velikosti píků od vrcholu po křivku č.2 u jednotlivých fází – pro fázi I (I_1 , I_2 , I_3) a pro fázi II (II_1 , II_2 , II_3)
- Výpočet velikosti I a II fáze podle rovnic:

$$I = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3 + II_1 + II_2 + II_3} \cdot 100 \quad [\%]$$

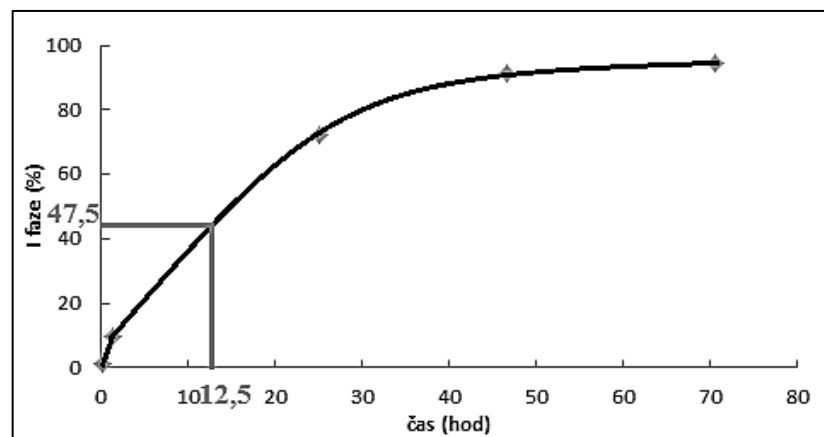
$$II = \frac{II_1 + II_2 + II_3}{I_1 + I_2 + I_3 + II_1 + II_2 + II_3} \cdot 100 \quad [\%]$$



Obr. 21 Ukázka a popis difraktogramu PB 0401M – nezátíženého deformací ani zvýšenou teplotou

10.4.2 Výpočet poločasu přechodu II-I

Poločas přechodu mezi fází II a I je čas, za který se přemění polovina fáze II. Z nejvyšší naměřené hodnoty I fáze se vypočítá polovina a z grafu závislosti % fáze I na čase se určí čas (na ose x).



Obr. 22 Ukázka určení poločasu přechodu u kontrolního vzorku PB 110M

10.4.3 Výpočet velikosti krystalitu

Výpočet velikosti krystalitů se provádí pomocí Sherrerovy rovnice [32]. V difraktogramu se změří první dva píky charakterizující nejvýznamnější difrakční vrcholy fáze II a II. Změří se délka přímky 2 (obr. 24) mezi vrcholy píku a přímkou 1. Určí se polovina píku (reflexu), a v tom místě se změří šířka píku (přímka 3), ta je pak dosazena do Scherrerovy rovnice:

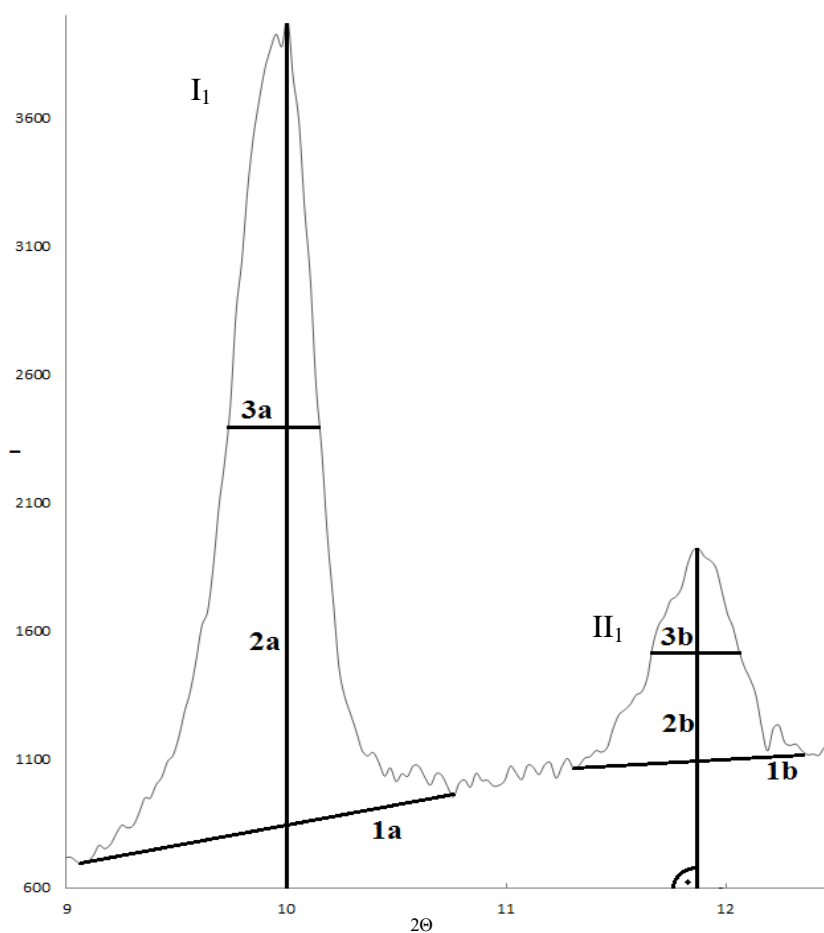
$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos \Theta}$$

λ – vlnová délka (1,54 Å) použitého záření

K – konstanta popisující tvar krystalu (0,9)

β – šířka píků v poloviční výšce

Θ – difrakční úhel



Obr. 23 Ukázka stanovení velikosti krystalitů

10.4.4 Výpočet krystalinity

Stupeň krystalinity jsem zjistila pomocí softwaru X'Pert HighScore, u jednotlivých RTG difraktogramů jsem stanovila stupeň krystalinity X , jako poměr plochy krystalické a amorfni složky vzorku. Z této informace jsem dále vypočítala zastoupení amorfni fáze (A) v materiálu. Výpočet byl proveden rovnicí:

$$A = 100 - X$$

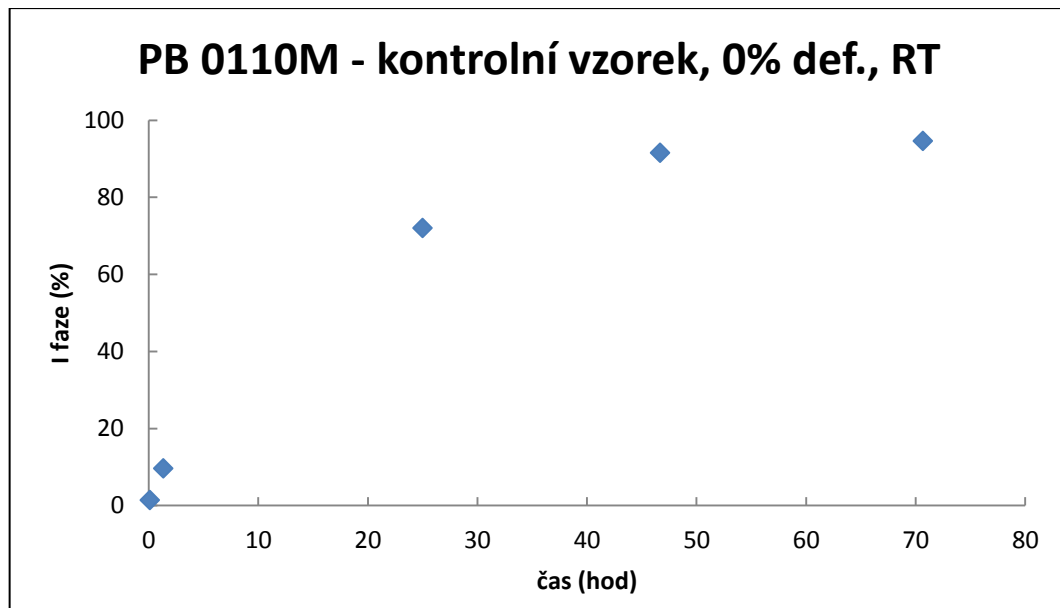
Z hodnot krystalinity (X) byly vytvořeny grafy ve kterých je znázorněn vliv času od roztavení na procentuální vyjádření krystalické fáze.

11 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

11.1 Výpočet % fáze I

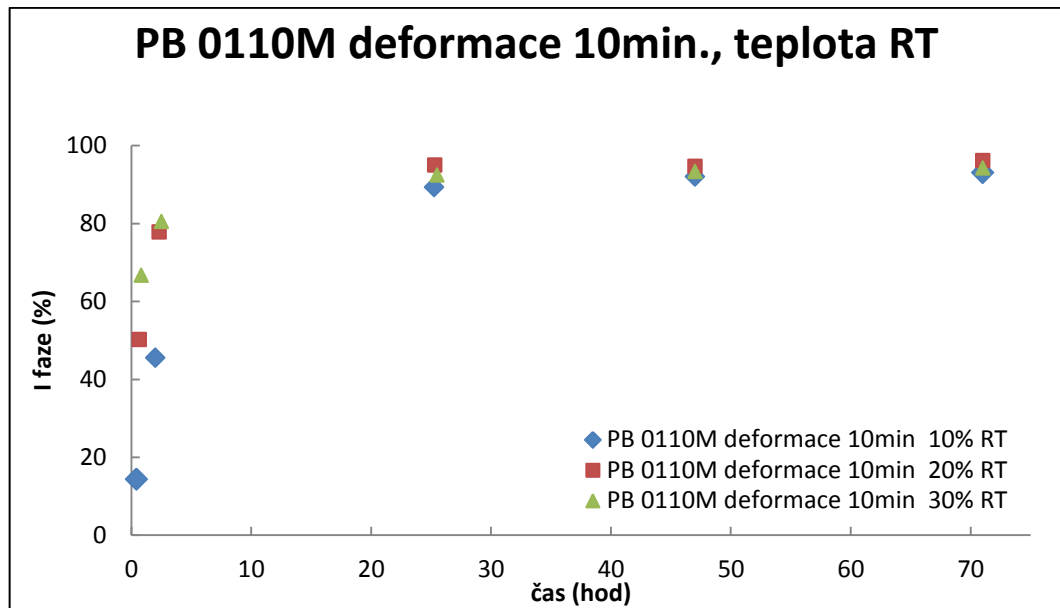
Grafy prezentující závislost % fáze I na čase řazený dle jednotlivých materiálů.

11.1.1 Vzorek PB 0110M



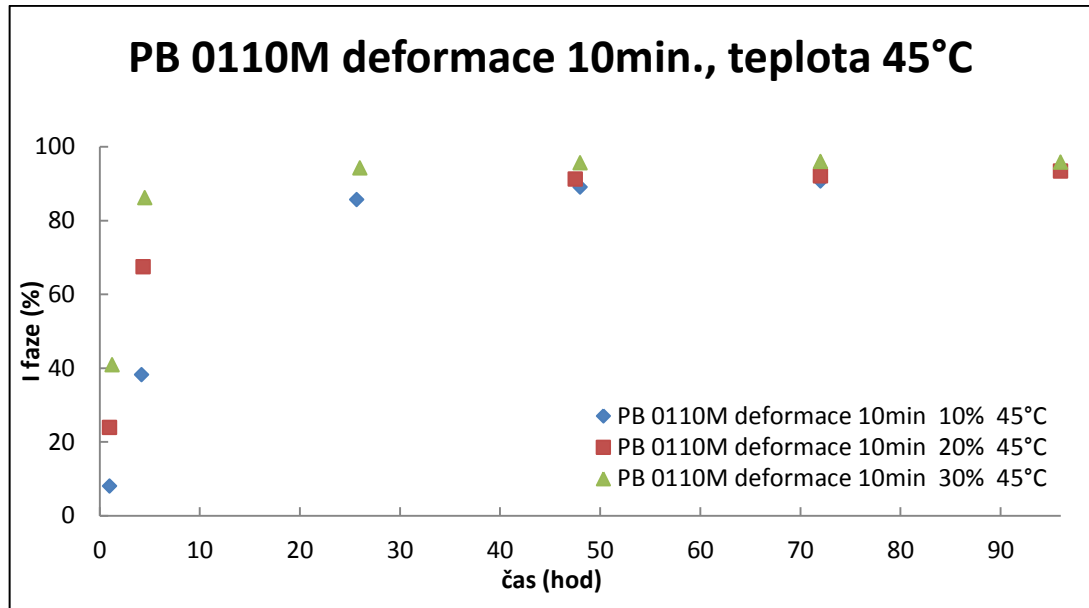
Graf 1 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – kontrolní vzorek

V grafu 1 jsou uvedeny výsledky měření kontrolního vzorku PB 0110M, nezátíženého deformací a ponechaného při RT. Průběh vzniku fáze I je pozvolný. Po 24 hodinách je fáze I ve vzorku přibližně 70%. Při posledním měření (71 hodin) je obsah fáze I již kolem 95% a dále se výrazně nemění.



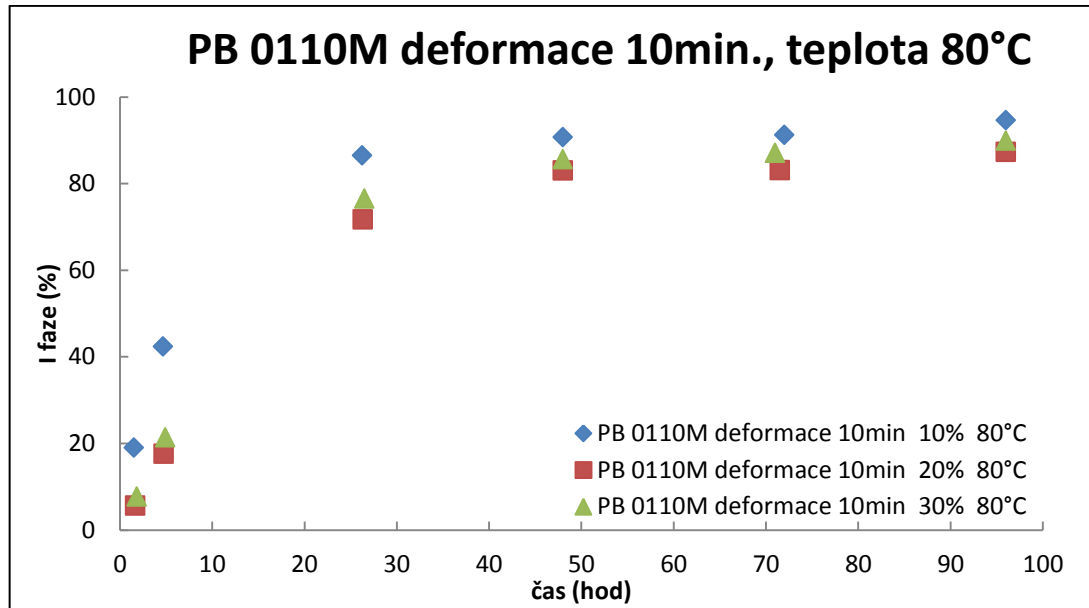
Graf 2 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota RT

U vzorků znázorněných v grafu 2 je nástup fázového přechodu II na I velmi rychlý. Deformace a teplota kolem 25°C fázovou transformaci urychlila. Po 24 hodinách je ve vzorcích již 90 – 95% fáze I a vzorky nevykazují odlišné chování na rozdíl od počátku transformace.



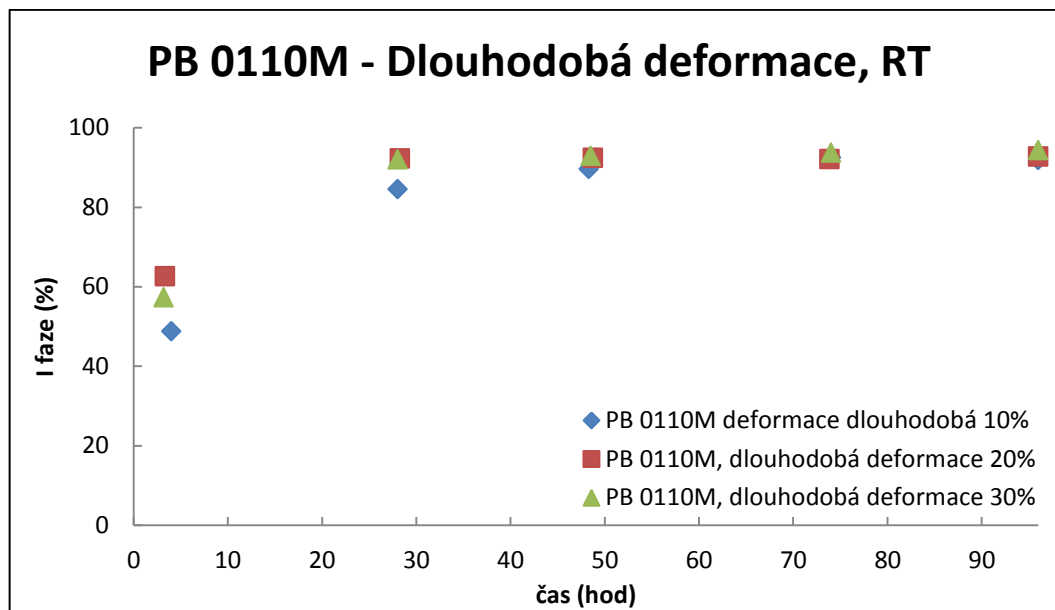
Graf 3 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota 45°C

V grafu 3 je znázorněn přechod PB 0110M při zvýšené teplotě (45°C). Nástup nárůstu fáze I je pozvolnější než u vzorků při pokojové teplotě. Jak vyplývá z grafu 3, tak čím větší deformace, tím je přechod z fáze II na I rychlejší. Prvních několik hodin je velký rozdíl mezi rychlostí přechodu u jednotlivých vzorků. U deformace 30 % je podíl fáze I již více jak 80% po 4,5 hodinách od roztavení a zdeformování na rozdíl od deformace 10%, kdy je po 4 hodinách necelých 40% fáze I. Ke konci měření (96 hodin) mají vzorky téměř stejné hodnoty % fáze I (94-96 %). Nicméně po celou dobu měření má vzorek zdeformovaný o 30% nejrychlejší fázový přechod.



Graf 4 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota 80°C

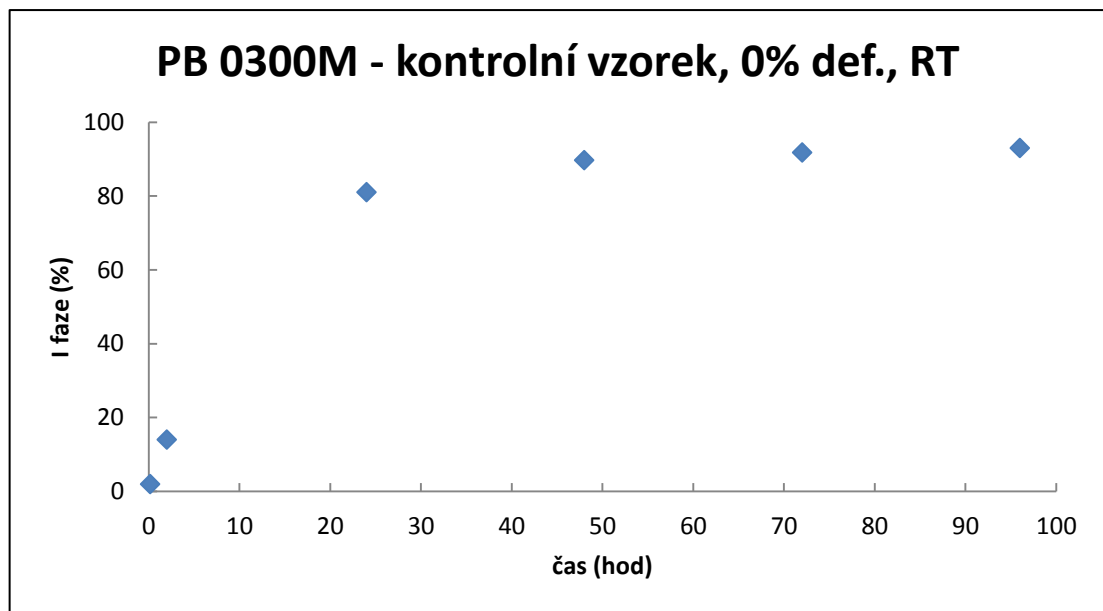
V grafu 4 je vznik fáze I pomalejší, vlivem vysoké teploty v průběhu deformace. Nejrychlejší přechod vykazuje deformace 10 % a u deformace 20% a 30% je průběh transformace téměř totožný. Po asi 24 hodinách je množství fáze I u deformace 10 % kolem 85% a u ostatních dvou vzorků kolem 70-75%, což je podobné jako u kontrolního vzorku. Na konci měření (96hodin) bylo % fáze I u vzorku deformovaného nejméně kolem 95% a u vzorků 20% a 30% fáze I nedosáhla 90%.



Graf 5 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – dlouhodobá deformace

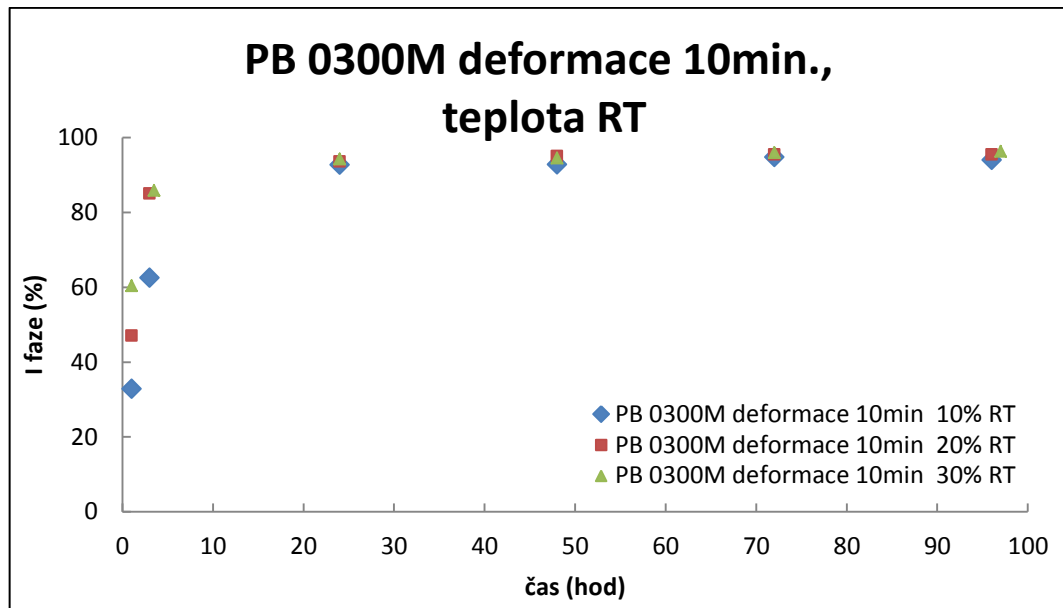
U dlouhodobé deformace vzorku PB 0110M je patrný v prvních hodinách rychlý nárůst fáze I, jak je zřejmé z grafu 5. Deformace 10% má pomalejší přeměnu fáze II na fázi I po celou dobu měření (96 hodin), jak je patrné z grafu. Po 24 hodinách vzorek deformovaný o 10% neměl víc jak 85 % fáze I. U vyšší deformace je po 24 hodinách transformovaných více jak 90% fáze II na fázi I. U posledního provedeného měření (96 hodin) se pohybovaly % fáze I v rozmezí 92-95%.

11.1.2 Vzorek PB 0300M



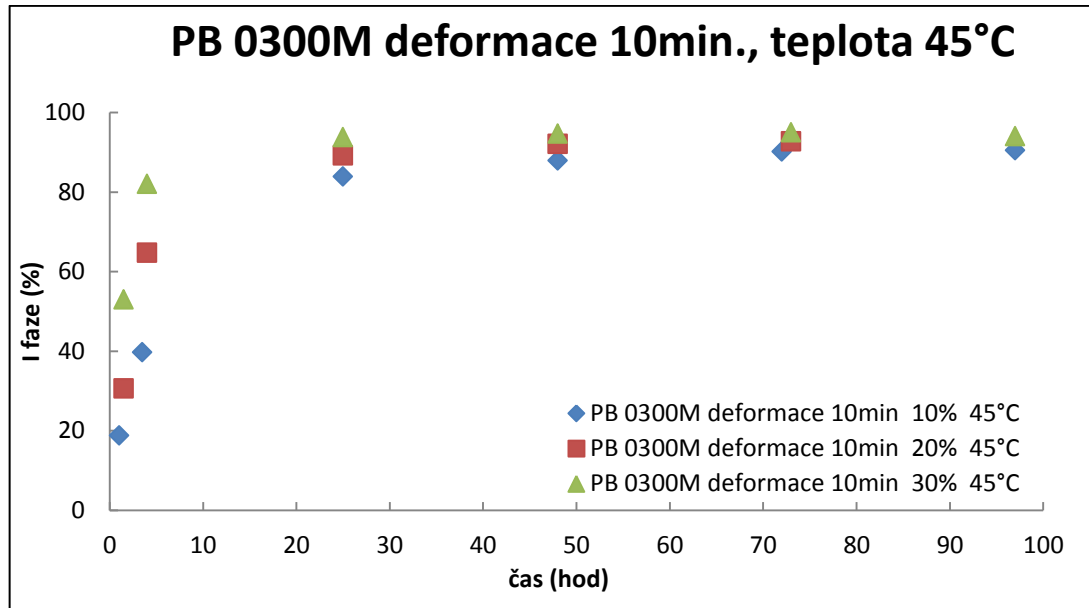
Graf 6 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – kontrolní vzorek

Přechod mezi fází II a I je po dobu cca 30 hodin strmý, jak je názorně ukázáno v grafu 6. Po 24 hodinách má vzorek obsah fáze I 81%. Po asi 30 hodinách se fázová transformace uskutečňuje jen ve velmi omezené míře. Na konci měření (96 hodin) je obsah fáze I 93%.



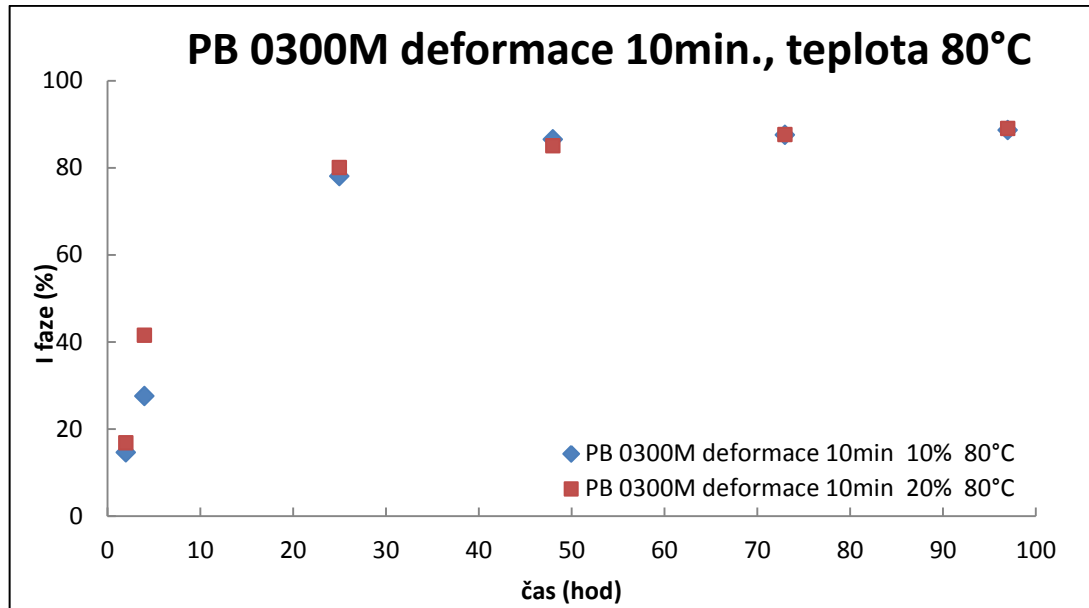
Graf 7 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota RT

V grafu 7 je zřejmý strmý nárůst fáze I v prvních hodinách (~5 hodin). U vzorku deformovaného pouze 10% je fázová deformace nejpomalejší, 3 hodiny po roztavení má fáze I pouze 62,5% na rozdíl od vzorků deformovaných 20% a 30%, které mají 85-86% fáze I. Po 24 hodinách dosahuje obsah fáze I 93-94,5% u všech tří vzorků. Nadále je fázový přechod velmi pomalý. Při posledním měření (96 hodin) je fáze I ve vzorcích 94-96,5%



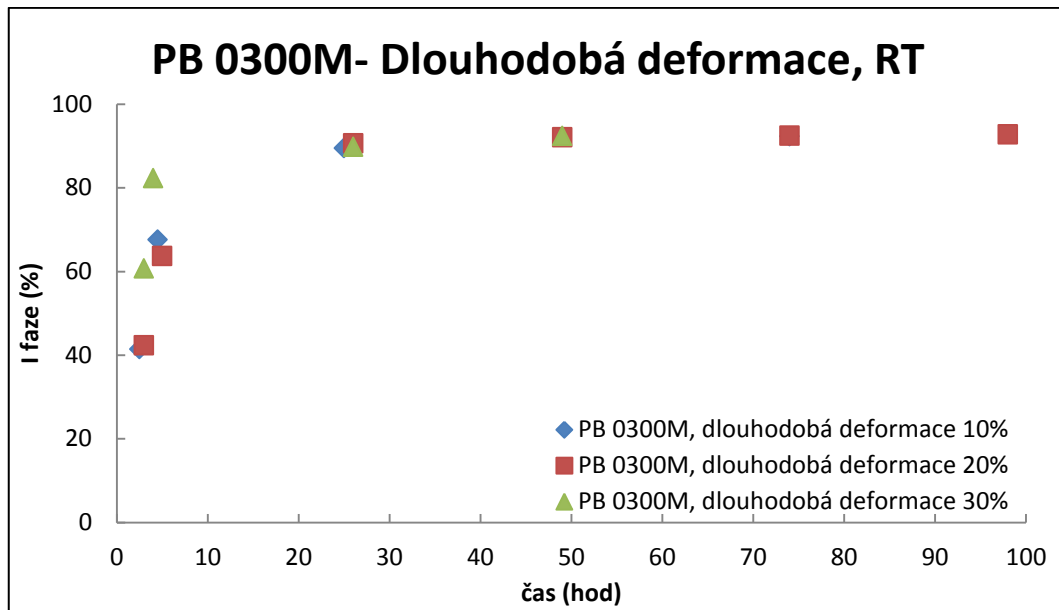
Graf 8 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota 45°C

V grafu 8 je znázorněn přechod fáze II na I při zvýšené teplotě (45°C). V porovnání s grafem 7, kdy byly vzorky zatěžovány při pokojové teplotě (~25°C), je zde pomalejší fázová přeměň. Po čtyřech hodinách jsou % fáze I velmi rozlišné podle % deformace vzorků. Při deformaci 10% je po 3,5 hodinách ve vzorku 40% fáze I, a naopak při deformaci 30% po 4 hodinách je obsah fáze I ve vzorku 82%. Materiál prodloužený o 20% má přetransformovaných 64,5 % fáze I. Po 24 hodinách je již zastoupení fáze I u všech tří vzorků 83-93%. Od cca 50 hodin je fázový přechod jen velmi malý. Při posledním měření je zastoupení fáze I v rozmezí 90,5-94%.



Graf 9 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota 80°C

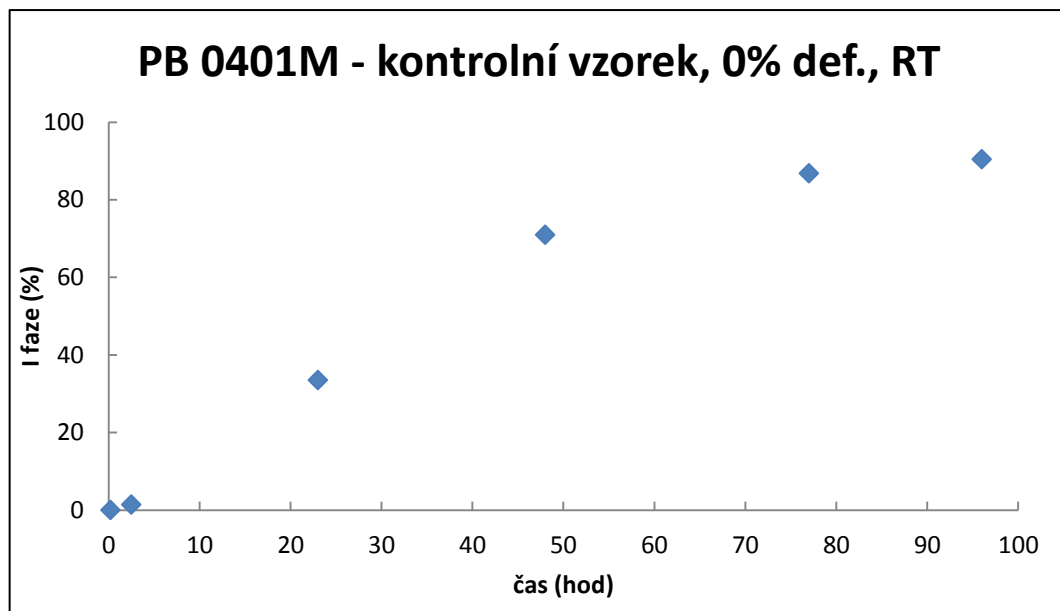
U měření při 80°C byly vzorky prodlouženy jen o 10% a 20%. Náběh fázové deformace je 48 hodin po roztavení relativně rychlá, ale nadále se velmi zpomaluje a až do konce měření je pozvolná jak můžeme pozorovat v grafu 9. Při 24 hodinách je hodnota fáze I 78-80%, což je v porovnání s předchozími grafy méně. Na konci měření (96 hodin) je množství fáze I v materiálu 88,5-89%, vzorek nedosáhl za dobu měření ani hodnoty 90% fáze I.



Graf 10 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – dlouhodobá deformace

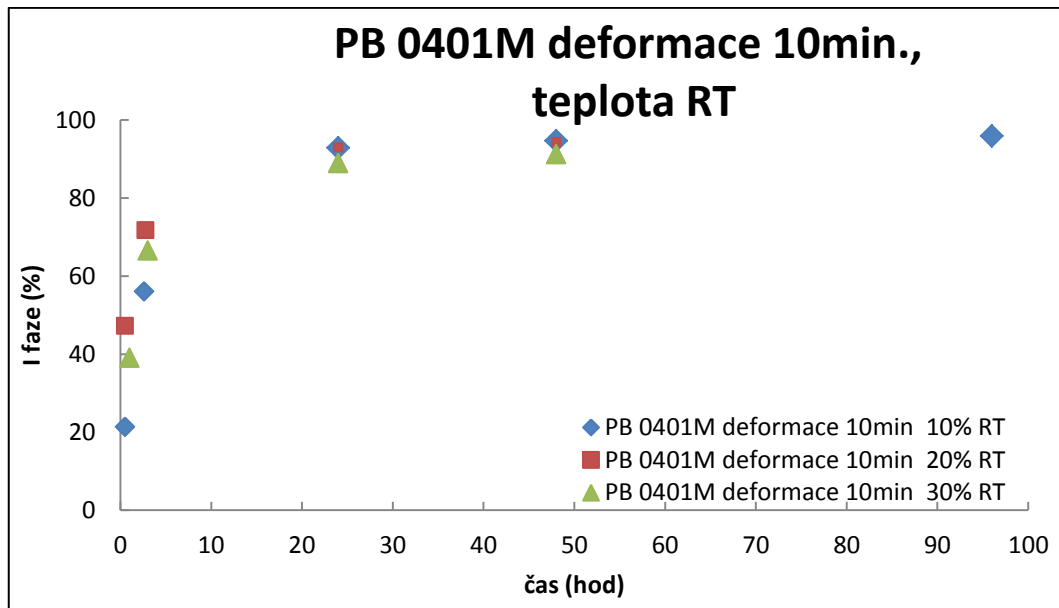
U dlouhodobé deformace vzorku PB 0300M je velmi rychlý nárůst fázové transformace v prvních několika hodinách (~10 hodin). Vzorek protažený o 30% dosáhl během prvních 4 hodin fázové přeměny na 82,5 % fáze I. Ale vzorek deformovaný o 10% dosáhl pouze 67,5% transformované fáze I během 4,5 hodiny. V při měření po 24 hodinách však již měly vzorky velmi podobný obsah fáze I (89,5-91%). A po zbytek měření fázová transformace měla jen velmi pozvolný průběh. Při posledním měření byl obsah transformované fáze I 92,5-93%.

11.1.3 Vzorek PB 0401M



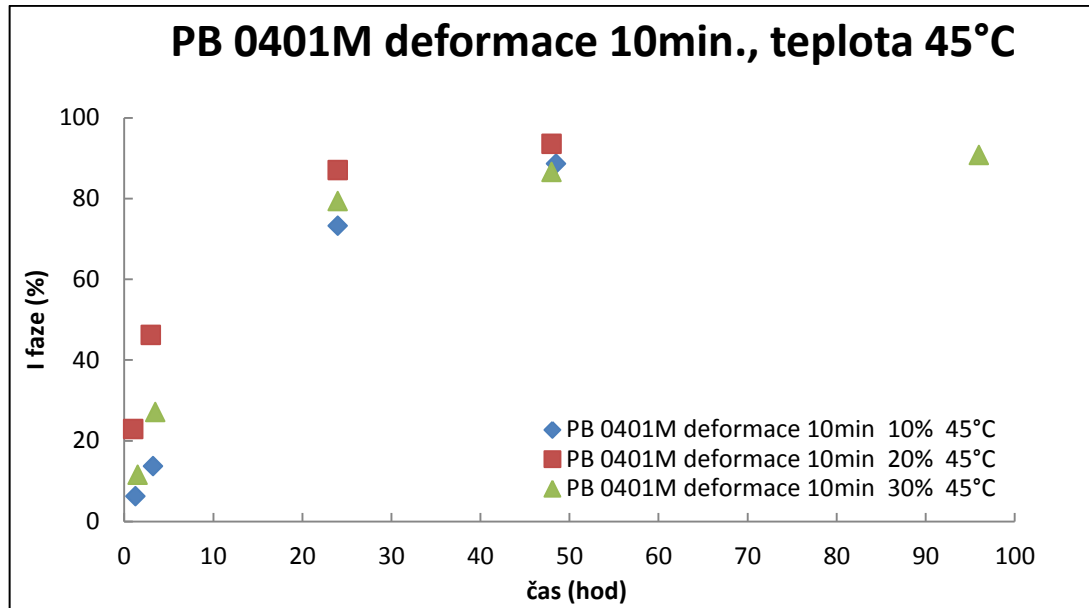
Graf 11 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – kontrolní vzorek

Transformace fáze II na I je u PB 0401M velmi pomalá, jak vyplývá z grafu 11. Po 24 hodinách je ve vzorku pouhých 33,5% fáze I a hodnoty 90% fáze I dosáhl vzorek až po 96 hodinách.



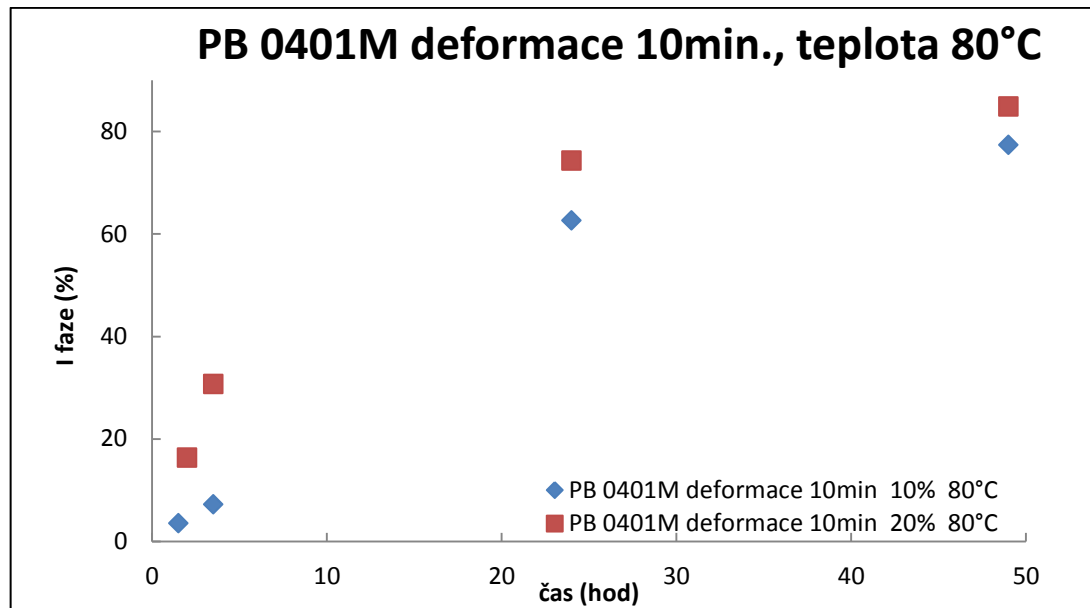
Graf 12 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota RT

V grafu 12 je možné sledovat rychlý fázový nárůst v prvních několika hodinách (~10). Vzorek protažený o 10% měl pomalejší fázovou transformaci, než vzorky více deformované. Při měření po 24 hodinách bylo ve vzorcích 89-93% fáze I. Nadále fázová přeměna probíhala velmi pozvolně.



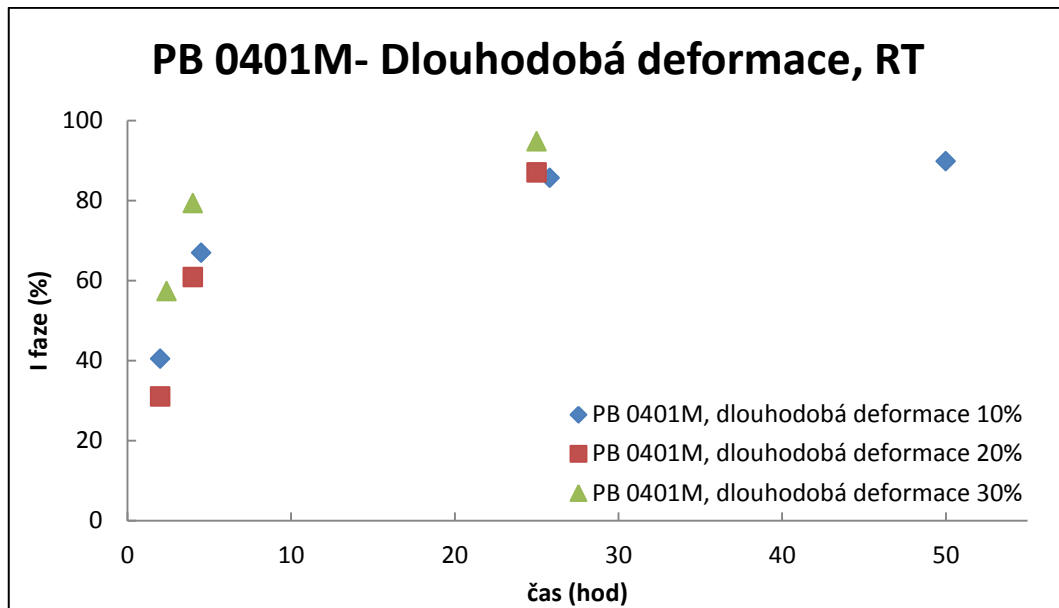
Graf 13 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota 45°C

Z grafu 13 je zjevné, že zvýšená teplota zpomaluje fázovou transformaci a naopak deformace ji urychluje. U vzorků deformovaných o 10% je viditelně pomalejší náběh fázové transformace. Po 24 hodinách je obsah fáze I 73%, na rozdíl od vzorku deformovaného 20%, u kterého proběhla fázová přeměna nejrychleji. Vzorek protažený o 20% měl obsah fáze I po 24 hodinách 87%. Protážení vzorku o 30% při teplotě 45°C mělo za následek, že prvních 24 hodin měl rychlost fázové transformace mezi vzorky 10% a 20%, ale po 48 hodinách měl již nejpomalejší fázový přechod a obsah fáze I byl ze všech tří vzorků nejnižší (86,5%).



Graf 14 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota 80°C

V grafu 14 jsou pouze dva vzorky a to deformace 10% a 20%. Oba vzorky vykazují pomalý fázový přechod. Vzorek protažený o 10% má po celou dobu měření viditelněji nižší obsah fáze I. Při měření po 24 hodinách měl vzorek s nižší deformací pouze 62,5% fáze I a vzorek s větší deformací měl 74,5%. Při posledním měření (49 hodin) měl vzorek protažený o 10% obsah fáze I 77,5% a vzorek protažený o 20% měl 85% fáze I.



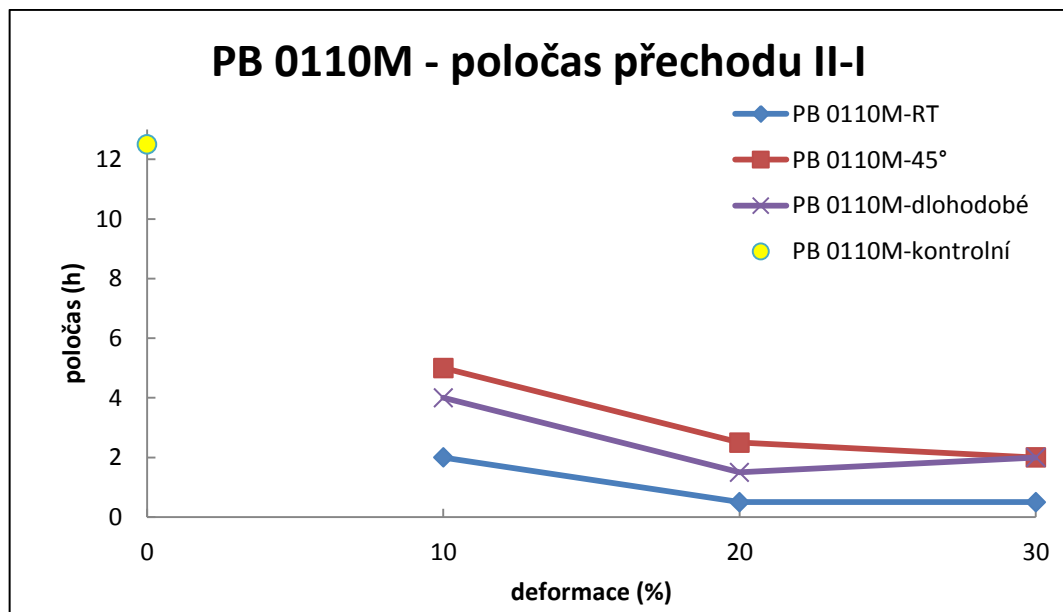
Graf 15 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – dlouhodobá deformace

U dlouhodobé deformace vzorku PB 0401M je viditelný rychlý fázový přechod v prvních několika hodinách (~10). Nejrychlejší fázovou transformaci má vzorek prodloužený o 30%. Nejpomalejší přechod fáze II na I má vzorek deformovaný o 20%. Po 24 hodinách mají vzorky obsah fáze I 85,5-94,5%. Nejmenší podíl přetransformované fáze měl materiál prodloužený o 10% a největší podíl vzorek prodloužený o 30%.

11.2 Výpočet poločasu přechodu II-I

Grafy poločasu přechodu fáze II na I obsahují závislost poločasu (hodiny) na deformaci (%).

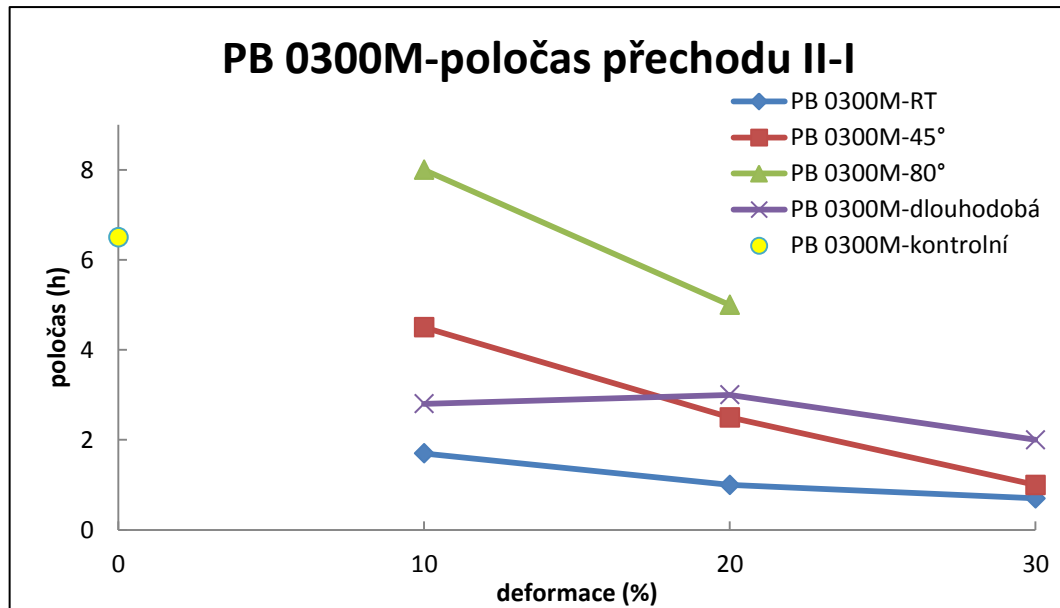
11.2.1 Vzorek PB 0110M



Graf 16 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0110M

V grafu 16 je názorně ukázáno, jak deformace ovlivní poločas přechodu fáze II na I u PB 0110M. Kontrolní vzorek má poločas 12,5 hodiny. Jak je patrné z grafu, tak deformací se poločas transformace urychluje. U jednotlivých vzorků platí, že s rostoucí deformací klesá poločas přechodu. Nejrychlejší transformaci vykazuje vzorek deformovaný krátkodobě při pokojové teplotě. Dlouhodobá deformace při pokojové teplotě urychlila přechod fází. Doba poločasu přechodu u vzorku deformovaného za zvýšené teploty (45°C) byla urychlena, ale méně než u vzorků deformovaných při pokojové teplotě.

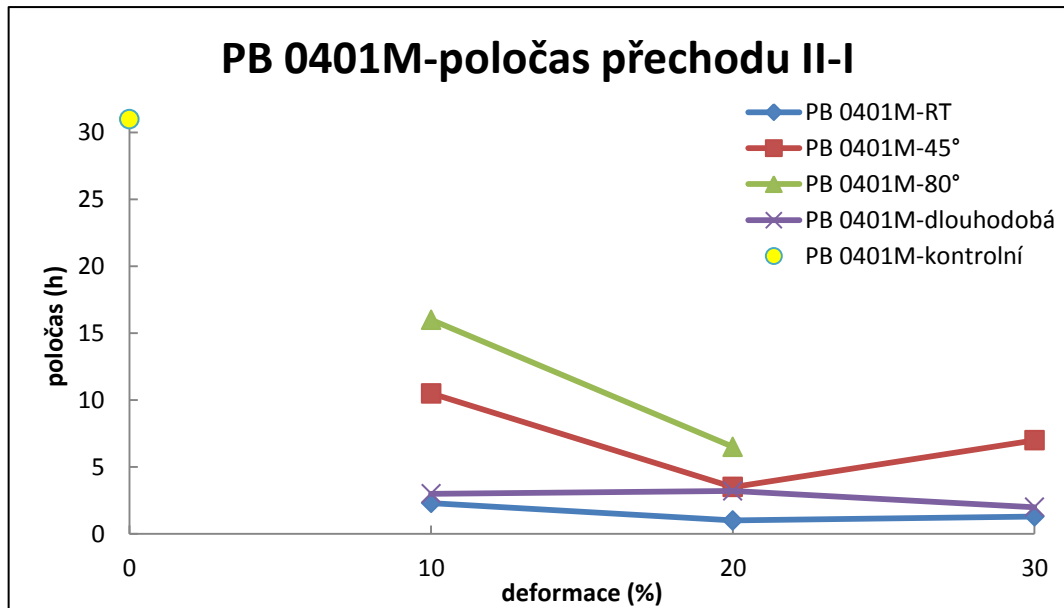
11.2.2 Vzorek PB 0300M



Graf 17 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0300M

V grafu 17 je znázorněn poločas fázového přechodu z fáze II na I u PB 0300M u vzorků zatížených deformací a zvýšenou teplotou. Kontrolní vzorek nezatížen deformací a měřen při pokojové teplotě má poločas fázového přechodu 6,5 hodiny. Jak je patrné z grafu 17, tak s rostoucí deformací klesá poločas fázového přechodu. Nejnižší hodnoty poločasu fázové transformace má vzorek deformován krátkodobě při pokojové teplotě. Vzorek deformován dlouhodobě má při deformaci 10% rychlejší poločas fázové transformace než vzorek prodloužen při zvýšené teplotě (45°C). Avšak při vyšší deformaci má již rychlejší poločas přechodu z fáze II na I vzorek deformován při teplotě 45°C než vzorek dlouhodobě zatížen napínáním, a při napínání 30% jsou hodnoty vzorku zatíženého teplotou 45°C téměř totožné s hodnotou vzorku krátkodobé deformace při pokojové teplotě. Vzorek deformován krátkodobě 10% při teplotě 80°C má vyšší poločas fázové přeměny než kontrolní vzorek, při deformaci 20% poločas klesl na hodnotu 5 hodiny.

11.2.3 Vzorek PB 0401M



Graf 18 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0401M

V grafu 18 můžeme pozorovat přehledně znázorněny poločasy fázového přechodu u vzorků PB 0401M zatížené zvýšenou teplotou a tahovou deformací. Hodnota poločasu fázové přeměny u nezatíženého (kontrolního) vzorku byla 31 hodin. Opět se potvrdilo, že vzorek zatížen krátkodobou deformací při pokojové teplotě vykazuje nejnižší hodnoty poločasu fázového přechodu u všech tří deformací (10, 20, 30%) téměř stejnou a to 2,3-0,5 hodin. Dlouhodobá deformace při pokojové teplotě je druhým nejučinnějším vlivem na urychlení fázového přechodu, její hodnoty se pohybují v rozmezí 1,7-3 hodiny. U krátkodobé deformace za působení zvýšené teploty (45°C) je nejučinnější deformace 20% kdy je poločas přechodu 3,5 hodiny a nejméně účinná deformace 10% při které je poločas fázové transformace 10,5 hodiny. Deformace 10% i 20% má značný vliv na fázovou přeměnu ale zvýšená teplota (80°C) ji přibrzdí. Proto má krátkodobá deformace nejvyšší hodnoty poločasu přechodu mezi fází II a I.

11.3 Souhrnné tabulky s výsledky

Tab. 6 Výsledky měření pro vzorek PB 0110M

teplota	deformace	čas od roztavení (h)	% X	% I	% II	L ₁₁₀ (Å)	L ₂₀₀ (Å)	t _{0,5} (h)
RT	0%	0,1	53,8	1,4	98,6	-	1318	12,5
		1,33	54,7	9,6	90,4	690	1162	
		25	54,8	72	28	512	573	
		46,66	58,9	91,5	8,5	457	429	
		70,66	58,1	94,6	5,38	356	381	
RT	10%	0,42	48,9	14,4	85,6	467	727	2
		2	52,9	45,5	54,5	365	467	
		25,25	57,9	89,3	10,7	365	483	
		47	57,6	92	8	392	541	
		71	59,9	93,1	6,9	457	592	
	20%	0,66	54,6	50,2	49,8	397	369	0,5
		2,33	50,3	77,8	22,2	298	298	
		25,3	55,8	95	5	347	288	
		47	53,4	94,6	5,4	254	265	
	30%	71	58,7	96,1	3,9	313	327	0,5
		0,83	48,9	66,7	33,3	276	335	
		2,5	49,5	80,5	19,5	356	490	
		25,5	50,6	92,4	7,6	408	720	
		47	53,6	93,3	6,7	387	690	
	45°C	10%	1	42,1	8	92	550	690
4,17			50,3	38,2	61,8	381	457	
26			57	85,6	14,4	233	266	
48			53,6	89	11	225	240	
72			55,6	90,7	9,3	225	232	
20%		1	47,5	23,9	76,1	385	669	2,5
		4,33	56,1	67,4	32,6	345	490	
		47,5	61,5	91,2	8,8	273	583	
		72	48,8	92,1	7,9	509	593	
		96	48,5	93,4	6,6	550	509	
30%		1,25	50,9	40,9	59,1	387	451	2
		4,5	55,9	86,2	13,8	397	357	
		26	58,8	94,2	5,8	387	309	
		48	56,4	95,6	4,4	418	340	
		72	56,4	96	4	360	214	
	96	60	95,8	4,2	399	342		
80°C	10%	1,5	47,6	19	81	603	867	6
		4,66	50,9	42,4	57,6	550	626	
		26,25	57,2	86,5	13,5	573	768	

		48	58,5	90,7	9,3	528	626		
		72	56,8	91,2	8,8	457	573		
		96	58	94,6	5,4	490	573		
	20%	1,66	44,1	5,6	94,4	397	856	12,5	
		4,75	43,1	17,6	82,4	609	867		
		26,3	50,1	71,7	28,3	296	434		
		48	52,3	83	17	326	316		
		71,5	56,5	83,1	16,9	371	371		
		96	56,6	87,3	12,7	220	563		
	30%	1,83	46,2	7,7	92,3	651	913	11,5	
		4,9	51,7	21,4	78,6	683	846		
		26,5	56,6	76,5	23,5	457	568		
		48	59,1	85,6	14,4	620	558		
		71	56,6	87,1	12,9	545	577		
		96	55,7	89,9	10,1	473	577		
	RT	10%	4	57,2	48,8	51,2	381	541	4
			28	60,9	84,5	15,5	345	494	
			48,3	52	89,6	10,4	352	311	
74			55,3	92,5	7,5	327	327		
96			62,1	91,8	8,2	394	213		
20%		3,33	73,5	62,6	37,4	326	437	1,5	
		28,25	59,9	92,2	7,8	342	411		
		48,75	78,5	92,4	7,6	313	399		
		73,83	59,3	92,1	7,9	298	528		
		96	60,7	92,7	7,3	305	285		
30%		3,2	50,9	57,3	42,7	189	205	2	
		28	57,2	92	8	245	420		
		48,5	51,9	92,9	7,1	235	309		
		74	73,1	93,7	6,3	241	352		
		96	56,5	94,3	5,7	291	350		
								délouhodobá	

Tab. 7 Výsledky měření pro vzorek PB 0300M

teplota	deformace	čas od roztavení (h)	% X	% I	% II	L ₁₁₀ (Å)	L ₂₀₀ (Å)	t _{0,5} (h)
RT	0%	0,17	43	2	98	-	824	6,5
		2	45,4	14	86	583	846	
		24	50,1	81	19	316	336	
		48	52,1	89,7	10,3	392	483	
		72	54,4	91,8	8,2	397	490	
		96	56,5	93	7	222	431	
RT	10%	1	45,7	32,8	67,2	229	267	1,7
		3	50	62,5	37,5	244	296	
		24	52,9	92,7	7,3	241	235	
		48	54,1	92,8	7,2	267	277	
		72	55,3	94,8	5,2	255	214	
		96	55,3	94	6	311	253	
	20%	1	47,3	47	53	284	416	1
		3	49,4	85	15	170	161	
		24	51,9	93,6	6,4	184	167	
		48	54,1	95	5	203	207	
		72	51	95,5	4,5	191	245	
		96	53,5	95,5	4,5	184	167	
	30%	1	50,1	60,4	39,6	288	429	0,7
		3,5	49,8	85,9	14,1	314	440	
		24	53,9	94,3	5,7	336	392	
		48	53,9	94,5	5,5	351	486	
		72	54,2	96	4	328	330	
		97	52,8	96,3	3,7	319	523	
45°C	10%	1	47,6	18,8	81,2	490	704	4,5
		3,5	51,2	39,7	60,3	532	697	
		25	51,9	83,9	16,1	331	405	
		48	53,6	87,9	12,1	285	369	
		72	55,8	90,2	9,8	268	399	
		97	53,8	90,5	9,5	294	361	
	20%	1,5	47,8	30,6	69,4	307	418	2,5
		4	47,6	64,7	35,3	473	423	
		25	56,2	89,2	10,8	383	429	
		48	50,2	92,1	7,9	349	598	
		73	51,2	92,7	7,3	350	377	
		97	51,2	94	6	317	349	
	30%	1,5	50,8	53	47	276	324	1
		4	53,2	82	18	352	342	
		25	51,3	93,8	6,2	327	338	
		48	52,9	94,7	5,3	327	361	
		73	55,7	95	5	323	323	
		97	51,2	94	6	317	349	

80°C	10%	2	45,2	14,6	85,4	598	856	8	délková
		4	45,3	27,5	72,5	609	778		
		25	51,2	78	22	228	215		
		48	52,9	86,5	13,5	223	206		
		73	51,6	87,5	12,5	283	257		
		97	53,2	88,6	11,4	271	253		
	20%	2	45,1	16,8	83,2	541	846	5	
		4	49,6	41,5	58,5	306	283		
		25	51,4	80	20	323	313		
		48	52,4	85	15	340	303		
		73	52,6	87,6	12,4	267	243		
		97	54	89	11	332	313		
	RT	10%	2,5	51,2	41,4	58,6	327	360	
4,5			74,4	67,6	32,4	283	480		
25			71,7	89,5	10,5	308	434		
74			66,5	92,3	7,7	315	331		
97			61,9	92,5	7,5	336	418		
20%		3	64,5	42,3	57,7	451	591	3	
		5	70,2	63,7	36,3	308	460		
		26	79,6	90,6	9,4	362	406		
		49	64,1	92,1	7,9	351	528		
		74	65	92,5	7,5	360	460		
		98	62,3	92,8	7,2	351	325		
30%		3	71,9	60,7	39,3	255	390	2	
		4	60,4	82,3	17,7	235	268		
		26	57,7	89,8	10,2	249	437		
		49	54	92,4	7,6	349	-		

Tab. 8 Výsledky měření pro vzorek PB 0401M

teplota	deformace	čas od roztavení (h)	% X	% I	% II	L ₁₁₀ (Å)	L ₂₀₀ (Å)	t _{0,5} (h)
RT	0%	0,2	42,9	0	100	-	756	31
		2,5	45	1,4	98,6	458	659	
		23	49,5	33,5	66,5	541	458	
		48	49,3	71	29	365	421	
		77	51	86,8	13,2	283	486	
		96	51,7	90,4	9,6	340	303	
RT	10%	0,5	45,1	21,4	78,6	325	350	2,3
		2,6	51,1	56,1	43,9	332	486	
		24	53	92,8	7,2	327	360	
		48	54,5	94,6	5,4	303	251	
		96	55,6	95,9	4,1	387	253	
	20%	0,5	51,6	47,3	52,7	312	243	1
		2,75	53,9	71,8	28,2	257	313	
		24	54,5	93	7	465	265	
		48	55,5	94,4	5,6	249	295	
	30%	1	47,5	39	61	459	414	1,3
		3	50,8	66,5	33,5	267	278	
		24	50,8	88,9	11,1	315	271	
48		51,7	91,2	8,8	283	225		
45°C	10%	1,25	42,2	6,2	93,8	523	556	10,5
		3,25	43,9	13,7	86,3	412	480	
		24	54,1	73,2	26,8	365	321	
		48,5	54,2	88,6	11,4	325	258	
	20%	1	44,5	22,9	77,1	458	459	3,5
		3	47,1	46,2	53,8	306	453	
		24	54	87	13	323	357	
		48	56	93,5	6,5	248	268	
	30%	1,5	44	11,5	88,5	458	659	7
		3,5	47,5	27,1	72,9	459	558	
		24	51,8	79,3	20,7	333	487	
		48	54,5	86,5	13,5	253	356	
96		55,4	90,7	9,3	356	466		
80°C	10%	1,5	46,4	3,5	96,5	573	619	16
		3,5	44,1	7,2	92,8	571	283	
		24	54,6	62,6	37,4	315	313	
		49	57,5	77,4	22,6	379	336	
	20%	2	45,9	16,3	83,7	257	878	6,5
		3,5	50,5	30,7	69,3	609	867	
		24	57,5	74,3	25,7	296	434	
		49	59,4	84,9	15,1	347	337	

RT	10%	2	50,2	40,4	59,6	397	556	3	dlouhodobě
		4,5	46,3	66,9	33,1	584	259		
		25,8	50,3	85,6	14,4	425	531		
		50	51	89,8	10,2	326	316		
	20%	2	52,9	31	69	495	563	3,2	
		4	52,6	60,8	39,2	215	467		
		25	54,9	87	13	385	338		
	30%	2,4	61,1	57,3	42,7	448	499	2	
		4	66,7	79,3	20,7	371	403		
		25	58,5	94,7	5,3	265	378		

11.4 Výpočet velikosti krystalitu

Při fázové transformaci dochází k zmenšování velikosti krystalitu jak u fáze II tak i fáze I. Velikost krystalitu fáze I (L_{110}) je menší než u fáze II (L_{200}), to platí u všech vzorků. Teplota ani % deformace nemají výrazný vliv na změnu délky krystalitu jak si můžeme ověřit v tabulkách 6, 7 a 8 s výsledky měření.

Velikost krystalitu u kontrolního vzorku materiálu PB 0110M se velmi rozdílně pohybuje v rozmezí 356-690 Å pro fázi I. Pro fázi II je rozmezí, v kterém se krystalinita pohybovala 381-1318 Å. Pro vzorky zatížené pouze krátkodobě je rozmezí ve kterém se velikost krystalitu pohybovala 214-913 Å pro fázi II a 220-683 Å pro fázi I. Dlouhodobě zatížené materiály nemají tak výraznou změnu velikosti krystalitu 189-541 Å pro obě fáze.

Kontrolní vzorek materiálu PB 0300M má velikost krystalitu v rozmezí 222-583 Å pro fázi I a pro fázi II jsou hodnoty 336-846 Å. Dlouhodobě zatížené vzorky se pohybují v rozmezí hodnot 235-451 Å pro fázi I a u velikosti krystalitu fáze II jsou hodnoty 331-591 Å. U krátkodobě deformovaných vzorků jsou hodnoty velikosti krystalitu následovné: pro fázi I 170-609 Å a pro fázi II 161-856 Å.

11.5 Výpočet krystalinity

Vlivem fázového přechodu dochází k další krystalizaci materiálu, proto se zvyšuje krystalický podíl (X) a množství amorfního (A) podílu klesá jak je patrné z hodnot v tabulkách 6, 7, 8.

U kontrolního vzorku PB 0110M je nejnižší naměřený obsah krystalické fáze 53,8 % a to 0,1 hodiny po roztavení. Nejvyšší obsah krystalické fáze měl vzorek 46,7 hodiny od roztavení a to 58,9 % X. Vzorky dlouhodobě zatížené deformací vykazují vyšší obsah krystalic-

ké fáze než vzorky zatížené krátkodobou deformací. Při dlouhodobé deformaci je naměřené nejnižší množství krystalického podílu 51 % X a nejvyšší 78,5 % X. U krátkodobé deformace je rozptyl krystalinity nižší 42-61,5 %.

Pro kontrolní vzorek PB 0300M platí hodnoty krystalinity 43-56,5 %. Nejnižší v čase 0,17 hodiny a nejvyšší 96 hodin po roztavení. Dlouhodobá deformace vykazuje vyšší krystalinitu než kontrolní vzorek. Vzorky zatížené dlouhodobou deformací vykazují obsah krystalické fáze až 79,5 % na rozdíl od vzorků upevněných v napínáku jen krátkodobě, které dosáhly nejvyšší hodnoty 56,5 % X.

Kontrolní vzorek PB 0401M měl krystalinitu od 42,9 % do 51,7 % po dobu měření, která byla 96 hodin. Dlouhodobá deformace má opět vyšší krystalinitu, než vzorky zatížené krátkodobou deformací. Krátkodobě napnuté vzorky mají obsah krystalické fáze 42,2 - 59,4 % X a dlouhodobě napnuté vzorky 46,3 - 66,7 % X.

ZÁVĚR

Cílem dané diplomové práce bylo vyhodnotit účinek vlivů jednosměrné tahové deformace na vzorky isotaktického polybutenu-1 a její efekt na rychlost přechodu fáze II na fázi I. Deformace vzorků bylo při různých teplotách a deformacích. Deformace byla provedena jednosměrným tahem na napínacím přípravku a vzorky byly prodlouženy o 10%, 20% a 30%. Deformace byla provedena při teplotách: pokojová, 45°C a 80°C. Po prodloužení zůstaly vzorky v napínacím zařízení 10 minut (krátkodobá deformace) nebo po celou dobu měření (dlouhodobá deformace) a i po odstranění tahové síly zůstaly vzorky protaženy.

Bylo vyhodnoceno množství fáze I a II, z těchto hodnot stanoven poločas fázového přechodu ($t_{0,5}$). Z šířky difrakčních píků 110_I a 200_{II} byly vypočteny velikosti krystalitů. Krystalinita byla určena pomocí softwaru XPertPro porovnáním ploch amorfni a krystalické fáze. Vypočtené hodnoty jsou uvedený pro jednotlivé materiály v tabulkách 6, 7 a 8.

Velikost krystalitů je velmi proměnlivá. Byly měřeny velikosti krystalitů jak fáze I tak i fáze II v průběhu fázové transformace a bylo zjištěno, že fáze II má větší krystality než fáze I.

Při zvýšení teploty nad 25°C v průběhu deformace docházelo ke snížení rychlosti fázového přechodu, jak je zjevné např. z grafu 9. To může být zapříčiněno zvýšenou segmentální pohyblivostí, která brání přeměně krystalitů fáze II na fázi I. Přeměna vyžaduje optimální segmentální pohyblivost, což je při 25°C.

Výsledky pro vzorky zatížené deformací jasně prokazují, že mechanická deformace zvyšuje rychlost fázového přechodu. Největší účinek má deformace 10%. Deformace 20 a 30% urychlí přechod fáze II na I jen o málo víc než deformace 10%.

Dlouhodobá deformace při pokojové teplotě zvýší rychlost přechodu fáze II na I u všech vzorků isotaktického polybutenu-1, jak je prokázáno naměřenými hodnotami uvedenými v tabulkách 6, 7 a 8. Při porovnání dlouhodobé deformace při pokojové teplotě a deformace krátkodobé při pokojové teplotě, má vyšší rychlost fázového přechodu deformace krátkodobá, jak je názorně předvedeno v grafech poločasu fázového přechodu (grafy 16, 17, 18).

Další studie, které by mohly navázat na tuto práci a mohly se podrobněji věnovat možností ovlivnění fázového přechodu, je např. zpřesnění neoptimálnějšího % deformace v oblasti pod 10%. Zajímavým aspektem by také byl dopad snížení teploty pod 25°C na

přechod fáze II na fázi I. Dále by bylo možné zjistit charakter zárodků fáze I a podpořit jejich vznik například přidáním nukleačních činidel nebo rozpouštědla.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RYBNIKÁŘ, F.. *Makromolekulární chemie I*. Vysoké učení technické v Brně : Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987. 105 s.
- [2] Vscht.cz [online]. 19.10.2009 *Polymery "stručně"*.
Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>
- [3] AZZURRI F, FLORES A, ALFONSO GC, BALTÁ CALLEJA FJ. *Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation. Macromolecules* 2002, Vol. 35, pp. 9069-73.
- [4] BELFIORE LA, SCHILLING FC, TONELLI AE, LOVINGER AJ, BOVEY FA. *Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline forms of isotactic poly(1-butene). Macromolecules* 1984, Vol. 17, pp. 2561-5
- [5] RUBIN, I. D. *J. Polymer Sci.* 1964, Vol. B2, pp. 747–749.
- [6] ALFONSO, G. C.; AZZURRI, F.; CASTELLANO, M. J. *Therm. Analytical Calorim.* 2001, Vol. 66, pp. 197–207
- [7] SUZUKI, H.; GREBOWICZ, J.; WUNDERLICH, B. *Macromolecular Chemistry* 1985, Vol. 186, pp.1109–1119.
- [8] ARMENIADES C.D., BAER E., *J. Macromolecular. Sci., Phys.*, 1967, Vol. B1, pp. 309 – 334
- [9] MARIGO A.; MAREGA C.; CECCHIN G.; COLLINA G.; FERRARA G.; *Eur. Polymers J.*, 2000, Vol. 36, pp. 131-6.
- [10] BUSFIELD W.K.; WATSON G.S.; *Polymer International*, 2005, Vol. 54, pp.1047–1054
- [11] LEHRLE, R.S.; PATTENDEN C.S.; *Gamma irradiation of a polyisobutylene rubber: effects on the molecular weight and the subsequent thermal stability*, *Polymers Degrad. Stabil.* 1998, Vol. 62, pp.211.
- [12] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2.* přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [13] Basell Polyolefins: Polybutene-1 [online]. © 2008,. Dostupný z WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>

- [14] Consulting Engineers for Plastics Products [online]. © 2009 Dostupný z WWW: <<http://www.tangram.co.uk/index.htm>>
- [15] Radomír Prajza. Vlastnosti opětovně zpracovaného poly(1-butenu) [online]. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí diplomové práce Lubomír Beníček.
- [16] SCHEMM, F., VLIET, F., KÖNNECKE, K., GRASMEDER, J. *Polybutene-1: entering the next generation* [online]. © 2005.
- [17] YAN, S., JIANG, S., DUAN, Y., ET AL. *Polymer*. 2004, Vol. 45, p. 6365.
- [18] HORAK, Z. *Přednášky z předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie*. UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2006.
- [19] Leccos.com: Deformace elastická [online]. Dostupné z: <http://leccos.com/index.php/clanky/deformace-elasticka>
- [20] Ped.muni.cz: Keramika, kompozity, polymery [online]. © 2009–2014 Pedagogická fakulta MU. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>
- [22] Nanotechnologie.vsb.cz: Deformace pevných těles [online]. © 2007, VŠB - TU Ostrava. Dostupné z: http://nanotechnologie.vsb.cz/Studiumbc/fyzika_I/pruznost_pevnost_MMF.pdf
- [23] FyzWeb:Knihovna: Deformační zkouška - cesta k poznání mechanických vlastností materiálů [online]. Zdeněk Drozd, KDF MFF UK, duben 2001. Dostupné z: <http://fyzweb.cuni.cz/knihovna/deformace/>
- [24] Sspuopava.cz: Mechanika II – výukový manuál na SSPU Opava [online]. Dostupné z: http://www.sspuopava.cz/UserFiles/File/Mechanika_II_vyukovy_manual_na_SSPU_Opava.pdf
- [25] Fyzikální olympiáda: mechanika pružného tělesa, Bohumil Vybíral [online]. © 2002–2014. Dostupné z: <http://fyzikalniolympiada.cz/texty/pruznost.pdf>
- [26] DUCHÁČEK V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vydání. VŠCHT v Praze, 2006. Dostupné také z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/. ISBN 80-7080-617-6.

- [27] RYBNIKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s.
- [28] Ft.tul.cz: Metody termické analýzy: 2. Struktura a fázové chování polymerů [online]. © 2008. doc.RNDr. Jiří Vaníček, CSc, katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec. Dostupné z: <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf>
- [29] Ozeáš.sdb.cz: Rentgenová difrakce [online]. 2007-10-11 Dostupné z: <http://ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/>
- [30] Ped.muni.cz: Keramika, kompozity, polymery [online]. © 2009–2014 Pedagogická fakulta MU. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>
- [31] Basell Polyolefins: Polybutene-1 [online]. © 2008. Dostupný z: https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/menuitem.81bd1022b7c8ec5bbaabbd10e5548a0c/?VCMChannelID=9a76746516cf4110VgnVCM100000646f3c14____&productQueryText=&filterType=resin&resin=2&market=®ion=
- [32] Patterson, A. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56** (10): 978–982.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PB-1	Polybuten-1
iPB-1	Isotaktický polybuten-1
RTG	Rentgenové záření
PVC	Polyvinylchlorid
EU	Evropská unie
USA	Spojené státy americké
PE-HD	Vysokohustotní polyetylen
M_w	Molekulová hmotnost
PE	Polyetylenem
PP	Polypropylenem
AFM	Mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
MAF	Metastabilní amorfní fáze polybutenu-1
RAF	Stabilní amorfní fáze
ρ_a	Hustota amorfního polymeru
ρ_{II}	Hustota fáze II PB-1
ρ_I	Hustota fáze I PB-1
T_g	Teplota skelného přechodu
p	Tlak
V	Objem
T	Teplota
CPVC	Chlorovaný polyvinylchlorid
O_2	Kyslík
T_m	Teplota tání
σ_x	Průběh normálového napětí v průřezu
A	Plocha průřezu

N	Normálové napětí
F	Síla působící na těleso
S	Plocha
ε	Prodloužení
σ	Napětí
σ_t	Tahové napětí
σ_s	Smluvní napětí
Δs	Posunutí horní stěny u smykové deformace
G	Modul pružnosti ve smyku
u_s	Deformační energie při smyku
M_k	Kroutící moment
τ_k	Napětí při krutu
φ	Úhel natočení při deformaci krutem
U	Vnitřní energie
α	Podíl krystalické fáze
n	Konstanta v Avramiho rovnici
K	Konstanta charakteristická pro mechanismus nukleace a růstu
k	Plynová konstanta
C_1, C_2	Konstantní koeficienty
$t_{0,5}$	Poločas fázového přechodu
I_0	Frekvenční faktor
E_D	Aktivační energie potřebná pro přechod z amorfni fáze k povrchu krystalu
I	Velikost zárodků krystalitu
ΔF^*	Rozdíl energie mezi amorfni fází a krystalickým zárodkem o kritické velikosti
v	Rychlost růstu krystalitu
DSC	Diferenční scanovací kalorimetrie

E	Energie
λ	Vlnová délka
n	Frekvence
Θ	Úhel dopadu paprsku na krystalickou rovinu
d	Vzdálenost mezi sousedními rovinami krystalu
V_T	Objem při teplotě T
V_0	Objem vzorku při teplotě T_0
V_{Hg}	Objem rtuti při teplotě T_0
ΔT	Rozdíl teplot $T - T_0$
α_{Hg}	Koeficient objemové roztažnosti rtuti
α_S	Koeficient objemové roztažnosti skla dilatometru
Δh	Rozdíl hladin rtuti při teplotách T a T_0
MFI	Index toku taveniny
RT	Pokožová teplota (room temperature)
β	Šířka píků v poloviční výšce
X	Krystalinita
L	Délka krystalitu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Tepelná odolnost PB-1 v porovnání s ostatními polymery [13].....	17
Obr. 2 Odolnost proti difundování kyslíku 1-polypropylen, 2-rozvětvený	18
Obr. 3 AFM - obrázky ukazují dva různé druhy PB-1 spektra [17]	25
Obr. 4 Znázornění plastické deformace polymerů [20]	28
Obr. 5 Rozdělení normálového napětí	29
Obr. 6 Působení tahu a tlaku na těleso [22]	29
Obr. 7 Všeobecná tahová (deformační) křivka [22]	30
Obr. 8 Ohyb - znázornění neutrální osy a napětí [24]	31
Obr. 9 Kvádr deformovaný smykem [24].....	32
Obr. 10 Struktura semikrystalického polymeru [30]	35
Obr. 11 Dopad a odraz RTG záření na krystalické roviny	42
Obr. 12 Schéma rentgenky [29]	43
Obr. 13 Filmový pásek – Debyeogram [29]	44
Obr. 14 Záznam stejné látky na difraktogramu a Debyeogramu [29]	45
Obr. 15 Ruční lis Obr. 16 Rentgenografický přístroj	49
Obr. 17 Navážka granulátu PB-1	50
Obr. 18 Hliníkový rámeček a plastové folie - ukázka	51
Obr. 19 Vzorek zkušebního materiálu	51
Obr. 21 Ukázka prasklého vzorku (vlevo) a vzniku krčku (vpravo)	53
Obr. 22 Ukázka a popis difraktogramu PB 0401M – nezatíženého deformací ani zvýšenou teplotou.....	55
Obr. 23 Ukázka určení poločasu přechodu u kontrolního vzorku PB 110M.....	55
Obr. 24 Ukázka stanovení velikosti krystalitů.....	56

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Fyzikální vlastnosti PB-1 [14].....	19
Tab. 2 Odolnost PB-1 vůči chemickým látkám [14]	19
Tab. 3 Základní vlastnosti PB-1 potrubí v porovnání s různými materiály [13].....	23
Tab. 4 Výrazy pro K a n pro různé mechanismy krystalizace [27]	39
Tab. 5 Fyzikální vlastnosti použitých materiálů [31]	48
Tab. 6 Výsledky měření pro vzorek PB 0110M	76
Tab. 7 Výsledky měření pro vzorek PB 0300M	78
Tab. 8 Výsledky měření pro vzorek PB 0401M	80

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – kontrolní vzorek.....	58
Graf 2 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota RT	59
Graf 3 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota 45°C	60
Graf 4 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – deformace 10min., teplota 80°C	61
Graf 5 Podíl fáze I ve vzorku PB 0110M – dlouhodobá deformace.....	62
Graf 6 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – kontrolní vzorek.....	63
Graf 7 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota RT	64
Graf 8 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota 45°C	65
Graf 9 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – deformace 10min., teplota 80°C	66
Graf 10 Podíl fáze I ve vzorku PB 0300M – dlouhodobá deformace.....	67
Graf 11 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – kontrolní vzorek.....	68
Graf 12 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota RT	69
Graf 13 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota 45°C	70
Graf 14 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – deformace 10min., teplota 80°C	71
Graf 15 Podíl fáze I ve vzorku PB 0401M – dlouhodobá deformace.....	72
Graf 16 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0110M.....	73
Graf 17 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0300M.....	74
Graf 18 Poločas přechodu fáze II na I – PB 0401M.....	75