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

Ing. Josef Kotrla

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:	**Ing. Josef Kotrla**
Osobní číslo:	**T12465**
Studijní program:	**N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor:	**Řízení jakosti**
Forma studia:	**prezenční**
Téma práce:	**Vliv stárnutí na přechod II-I u isotaktického PB-1**

Zásady pro vypracování:

1 Zpracujte literární rešerši na dané téma
2 Připravte vzorky pro následnou analýzu
3 Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce
4 Vyhodnoťte 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

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Příjmení a jméno: ……. Obor: …….

P R O H L Á Š E N Í

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 .....

.....

[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 nevýdělečně 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zaobírá problematikou stáří vzorku na ovlivnění poločasu přechodu fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu – 1.

V teoretické části je věnována pozornost isotaktickému polybutenu – 1, jeho vlastnostem a přechodu fáze II na fázi I, který ovlivňuje jeho vlastnosti i konečné rozměry. Dále je popsáno měření pomocí RTG difrakce.

Praktická část popisuje přípravu vzorků, vyhodnocení naměřených dat a diskuzi výsledků. Pro vyhodnocení RTG dat byl nově vytvořen výpočet, jenž přispěje i v budoucnosti ke snazšímu vyhodnocení dat.

U vzorku PB 0110M nedošlo ani po 10 letech k úplné rekrystalizaci na fázi I na rozdíl od vzorku PB 0400M, což je způsobeno kratšími makromolekulárními řetězci.

U obou vzorků byl pozorován až 3 násobný poločas přechodu fáze II na fázi I se vzrůstajícím stářím vzorku. U PB 0110M pro vzorek nový byla hodnota 35,9 hodiny, pro vzorek 10 let starý již 123,1 hodiny).

Klíčová slova: isotaktický polybuten – 1, stárnutí, RTG difrakce, fázová transformace

ABSTRACT

This master thesis deals with the effect of sample age on the phase transformation II to I of isotactic polybutene -1.

In the theoretical section the attention is paid to the isotactic polybutene-1, its properties and the phase transition of II to I, which influences its properties and dimensions. The X- ray diffraction measurements is described later.

The practical part describes the sample preparation, data analysis and further the discussion. For the X – ray diffraction data evaluation the method of new calculation was established, which will assist easier data analysis.

The sample PB 0110M did not recrystallize fully even after 10 years in contrary to PB 0400M sample. This might be caused by shorter macromolecular chains. In case of both samples the up to 3 times increasing phase transition II to I half-time with increasing sample age was observed: the new sample PB 0110M has the half –time 35,9 hours, but the 10 years old sample 123,1 hours.

Keywords: isotactic polybutene-1, ageing, X –ray diffraction, phase transformation

Poděkování:

Touto cestou bych rád poděkoval paní Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za odbornou pomoc a rady spojené s problematikou mé diplomové práce. Rovněž děkuji všem kantorům UTB ve Zlíně za cenné informace, které mi poskytovali v průběhu celého studia. Zvláštní dík patří mé rodině za podporu a trpělivost.

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

.....

Ing. Josef Kotrla

OBSAH

ÚVOD **3**

I. TEORETICKÁ ČÁST **4**

1 POLYMERY **5**
1.1 Struktura polymerů **5**
1.1.1 Konstituce 5
1.1.2 Konfigurace 5

2 MORFOLOGIE POLYMERŮ **7**
2.1 Rozdělení na amorfní a semi-krystalické **7**
2.1.1 Amorfní polymery 7
2.1.2 Krystalické polymery 8
2.1.3 Polymorfismus 8
2.2 Rozdělení na plasty, elastomery **9**

3 STÁRNUTÍ POLYMERŮ **12**

4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN - 1 ..... **15**
4.1 Historie polybutenu – 1 ..... **15**
4.2 Výroba polybutenu – 1 ..... **15**
4.3 Struktura polybutenu - 1 ..... **16**
4.4 Polymorfismus polybutenu – 1 ..... **17**
4.5 Vlastnosti polybutenu – 1 ..... **18**
4.6 Uplatnění polybutenu – 1 ..... **19**

5 RENTGENOVÁ ANALÝZA **20**
5.1 Zdroj RTG záření **21**
5.2 RTG difrakce **22**

II. PRAKTICKÁ ČÁST **24**

6 CÍL PRÁCE **25**

7 ZNAČENÍ VZORKŮ **26**

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ **27**
8.1 Příprava vzorků **28**

9 MĚŘENÍ PŘECHODU FÁZE II NA FÁZI I **29**

10 VYHODNOCENÍ DAT **30**
10.1 Úprava vložených dat **31**
10.2 Úvod a odstranění pozadí z měření **32**
10.2.1 Úvodní část 32
10.2.2 Odstranění pozadí z měření 34
10.2.3 Automatický režim odstranění pozadí 35
10.2.4 Manuální režim odstranění pozadí 36
10.3 Následná úprava dat **36**
10.4 Stanovení amorfní oblasti **37**
10.4.1 Manuální režim určení amorfní fáze 39
10.4.2 Poloautomatický režim určení amorfní fáze 41
10.4.3 Automatický režim a automatický režim pro iPB 44
10.4.4 Určení amorfní fáze souřadnicemi bodů 45
10.5 Určení fáze, pozic a šířek peaků **46**
10.5.1 Určení fáze a jejich pozic 46
10.5.2 Určení šířek peaků 48

10.6 Sumarizace výsledků 50

11 SROVNÁNÍ DOSAHOVANÝCH VÝSLEDKŮ 52

11.1 Srovnání procenta amorfní fáze 52

11.2 Srovnání podílu fáze z peaků I_{110}, I_{200} 53

11.3 Šířka poloviny peaku v pozicích I_{110}, I_{200} 54

11.4 Velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice pro peaky I_{110}, I_{200} 54

12 VÝSLEDKY 56

12.1 PB 0110M 56

12.2 PB 0400M 60

ZÁVĚR 65

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 66

SEZNAM OBRÁZKŮ 69

SEZNAM TABULEK 71

ÚVOD

Využití polymerních materiálů zaznamenalo v posledních několika desetiletích značný vzestup. Díky nepřetržitému výzkumu v oblasti polymerních materiálů a inovovaným technologiím, které s sebou mimo jiné přináší ustavičné zlepšování kvality v oblasti zpracovatelských nástrojů i v možnostech řízení a kontroly jednotlivých procesů výroby, jsme schopni neustále efektivněji využívat jejich potenciál. Výrobky vyrobené z těchto materiálů se vyznačují také vysokou estetickou hodnotou. Navíc díky relativně nízké energetické náročnosti a portfoliu nabízených materiálů lze u konečných produktů dosahovat i výborných ergonomických vlastností. Pokrok zaznamenalo také odvětví recyklace po skončení životnosti výrobku, kdy je již pro koncového uživatele produkt nepotřebný.

Isotaktický polybuten – 1, kterému je věnována tato práce, přechází samovolně po vyrobení z nestabilní fáze II na stabilní fázi I, což s sebou přináší změnu rozměrů i vlastností. Tato skutečnost omezuje širší uplatnění, i přesto že vůči ostatním polyolefinům má v mnoha ohledech výhodné vlastnosti.

Diplomová práce je zaměřena na sledování rychlosti tohoto přechodu, ať již na to, kolik nestabilní fáze II bylo naměřeno u starších vzorků, tak i na ovlivnění samotného poločasu přechodu vlivem degradace starších vzorků.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery jsou sice jedním z nejmladších materiálů, avšak v současné době velmi rozšířeným a stále se rozvíjejícím konstrukčním materiálem. Již po první světové válce se začaly používat v průmyslu, prudký rozvoj však nastal v polovině 20. století, který trvá až do dnešní doby. Polymery se používají ve všech oborech lidské činnosti, zefektivňují výrobu, šetří náklady a čas. Mají malou hmotnost, izolují elektricky i tepelně, většina se dá snadno a levně zpracovávat. Dalším důvodem proč jsou v současné době polymery tak oblíbené je ten, že je možné díky moderním a výkonným strojům jejich výrobu zcela automatizovat.

1.1 Struktura polymerů

Polymerní strukturu je možné popisovat z hlediska chemického nebo fyzikálního významu. V chemii je popisována na základě konstituce a konfigurace. Ve fyzice je pak hodnocena konformací, orientací, krystalinitou a nadmolekulární strukturou.

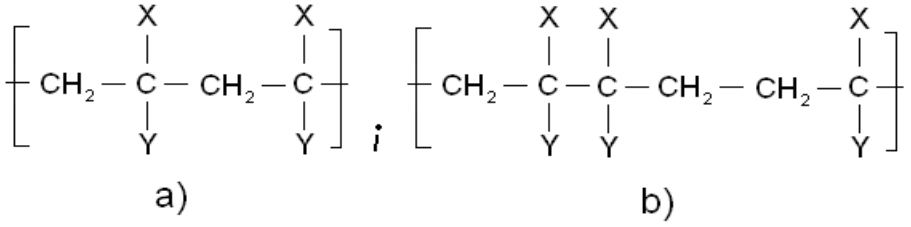
1.1.1 Konstituce

Konstitucí (molekulovou strukturou) je charakterizováno uspořádání a druh atomů, včetně substituentů a koncových skupin. Rovněž je konstitucí popisována délka větvení a její způsob, stupeň polymerace a jeho distribuce. [1]

1.1.2 Konfigurace

Konfigurací je popsáno prostorové uspořádání atomů, tj. u polymerů se shodným chemickým složením je docíleno odlišného uspořádání.

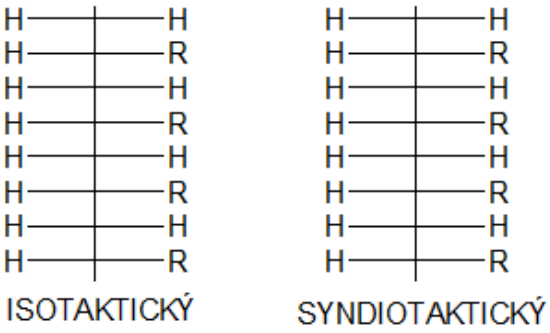
Při polymeraci monomerů nemusí být dosaženo vždy stejně pravidelného uspořádání. Základní jednotky je možné řadit dvěmi způsoby (viz. obr.1).



Obr. 1 Konfigurace řetězců [a) hlava – pata; b) hlava – hlava, pata – pata)] [1]

Sterickou isometrií je určena takticita vůči středu mezi řetězci stejného složení. Centrem stereoisomerie je mnohdy pokládána dvojná vazba. [1]

Isotaktická struktura je uspořádána tak, že všechny substituenty zaujímají pozici na shodné straně nataženého řetězce (cis – jednotka). U syndiotaktických struktur je uspořádání substituentů střídavé, vůči středu řetězce. [1]



Obr. 2 Isotaktická a syndiotaktická konfigurace [1]

2 MORFOLOGIE POLYMERŮ

Polymery je možné rozčlenit na amorfní a semi-krystalické. U semi-krystalických polymerů se nachází kromě krystalického části i podíl amorfní fáze. Dalším častým dělením je na plasty a elastomery.

Získávání polymerů:

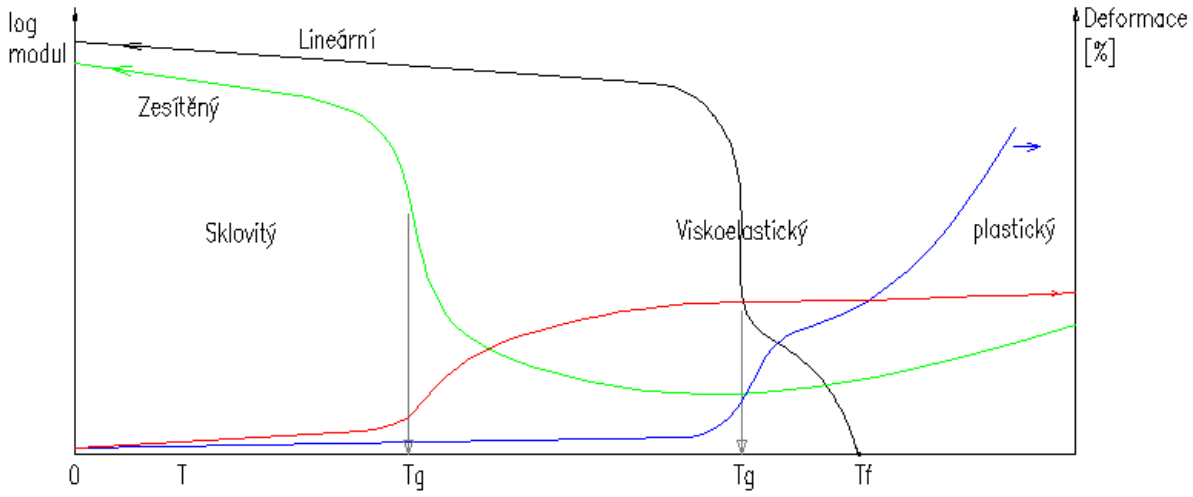
a) syntetické – získávají se z organických sloučenin (fosilní paliva – ropa, uhlí)

b) polysyntetické – získávají se z upravených přírodních surovin (bílkoviny, tuky, škrob, celulóza aj.)

2.1 Rozdělení na amorfní a semi-krystalické

2.1.1 Amorfní polymery

U amorfních polymerů je náhodnou konfigurací zabráněno vytvoření krystalické mřížky => amorfní polymery jsou popisovány řetězci nepravidelné konfigurace, jenž vytvářejí navzájem propojená klubka. Vlastnosti amorfních polymerů jsou silně ovlivňovány teplotou.



Obr. 3 Závislost vlastností amorfních polymerů na teplotě [1]

Pod teplotou skelného přechodu (Tg) se polymer nachází ve sklovitém stavu, díky čemuž je tvrdý a křehký. Při teplotě Tg dochází k výrazným změnám vlastností. Nad teplotou toku (Tf) se polymer chová jako viskosní kapalina (převládá plastická deformace).

2.1.2 Krystalické polymery

U krystalických polymerů lze části řetězce popsat některou ze základních krystalických mřížek. Při nastavení příhodných termodynamických podmínek dochází k pravidelnému uspořádání částí polymerních řetězců. Tento proces je nazýván krystalizací. Snaha krystalizovat je odvislá od konfigurace a mezimolekulárních silách. [1]

Průběh krystalizace lze rozdělit na:

1) Nukleace – vznik krystalizačních zárodků
   a) homogenní – vznik zárodků z taveniny
   b) heterogenní – zárodek ve formě pevné látky (heterogenit)
2) Růst – dochází k růstu lamel a vzniku sférolitů

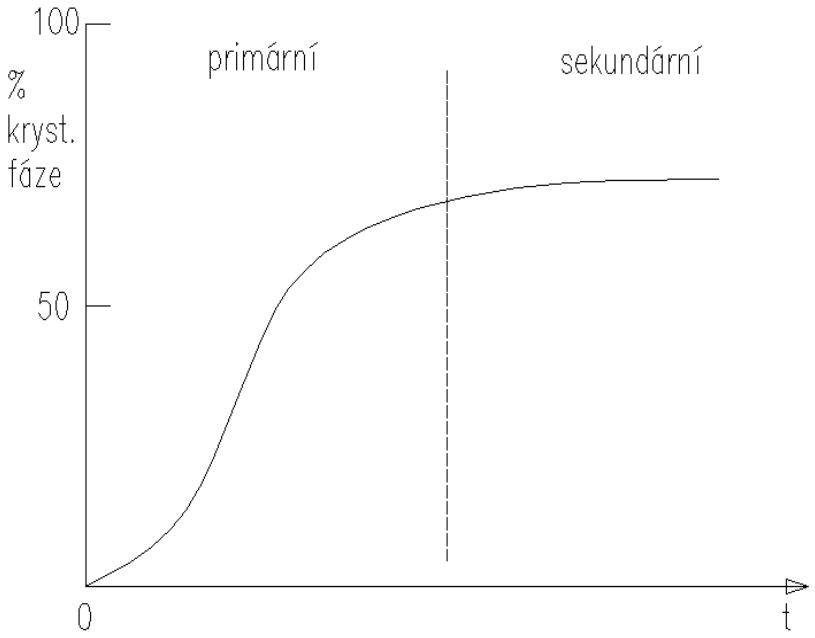
2.1.3 Polymorfismus

Spousta polymerů se může vyskytovat v různých krystalograficky rozdílných strukturách. Tato schopnost se nazývá polymorfismus. Stálost takovýchto materiálů závisí na jejich teplotě a tlaku. [1]

Krystalické přeměny:

a) monotropní – vratné

b) enantiotropní – nevratné



Obr. 4 Kinetika krystalizace [1]

2.2 Rozdělení na plasty, elastomery

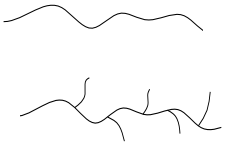
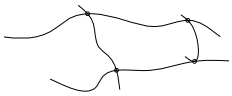
1) Plasty

a) termoplasty – při jejich zahřátí na tvářecí teplotu se mění pouze jejich fyzikální vlastnosti, chemické vlastnosti zůstávají stejné, po ochlazení je možné proces znovu opakovat.

b) reaktoplasty – při jejich zahřátí na tvářecí teplotu se mění jak fyzikální, tak i chemické vlastnosti, tzn. že změna je nevratná a po jejich ochlazení je již nelze dále tvářet

2) Eleastomery – jsou látky, které se po deformaci vrací do původního stavu

Tab. 1 Vlastnosti a charakteristika polymeru

CHARAKTERISTIKA POLYMERU	VLASTNOSTI POLYMERU
Termoplasty -lineární makromolekulární řetězce -rozvětvené makromolekulární řetězce 	tavitelný, rozpustný v rozpouštědlech, při pokojové teplotě houževnatý nebo křehký
Reaktoplasty -hustě zesíťované	netavitelný, nerozpustný v rozpouštědlech, nebobtnající v rozpouštědlech, při pokojové teplotě tvrdý a křehký
Elastomery -řídce zesíťované 	netavitelný, nerozpustný v rozpouštědlech, bobtnající v rozpouštědlech, při pokojové teplotě elastický a měkký

Tab. 2 Vybrané vlastnosti polymerů [30]

Hustota	asi 900 až 2200 $kg \cdot m^{-3}$	Podstatně lehčí než ocel, výhodné pro dopravu
Pevnost v tahu	asi 30 až 80 MPa asi 100 až 200 MPa	u nevyztužených hmot u vyztužených hmot
Tepelná odolnost trvalá	asi 60 až 90 °C asi 100 až 120 °C	u běžných termoplastů u běžných reaktoplastů a elastomerů
Teplotní roztažnost	průměrně 10krát menší než u oceli	nepřesné rozměry výrobku
Tepelná vodivost	asi 100 až 200krát menší než u oceli	tepelně dobře izolují, špatně odvádí teplo vzniklé třením

Hořlavost	většinou pomalu hoří nebo samy zhasnou	nebezpečí požárů ve stavebnictví a v elektrotechnice (přísady proti hořlavosti)
Elektroizolační vlastnosti	velmi dobré, pokud hmota nenavlhá	Některé druhy jsou výbornými izolátory i při vysoké frekvenci (mají nízké dielektrické ztráty)
Chemická odolnost	nekorodují vodou, odolnost proti chemikáliím většinou větší než u kovů	některé mírně navlhají
Zpracovatelnost	snadná a levná (hlavně u reaktoplastů) tvářením, tvarováním, svařováním	

3 STÁRNUTÍ POLYMERŮ

Polymerní materiály, stejně jako ostatní látky postupem času degradují, stárnou. Pojem degradace určuje změny způsobené rozkladnými reakcemi polymerů, zatímco stárnutí zdůrazňuje časový faktor. Souhrnně se tyto výrazy označují pojmem stárnutí. [21,22]

Stárnutí má za následek změnu struktury a vlastností daného polymeru, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršení jeho vlastností. Tyto změny mohou být způsobeny spontánně, nebo okolním prostředím. Časovou závislost změn vlastností je možné pozorovat pomocí fyzikálních a chemických metod. [21,22]

Tab. 3 Požadavky na životnost polyolefinů [21]

Odvětví	Životnost (roky)
Obalový materiál	> 1
Automobilový průmysl	10-15
Stavebnictví	50
Inženýrské sítě	> 50

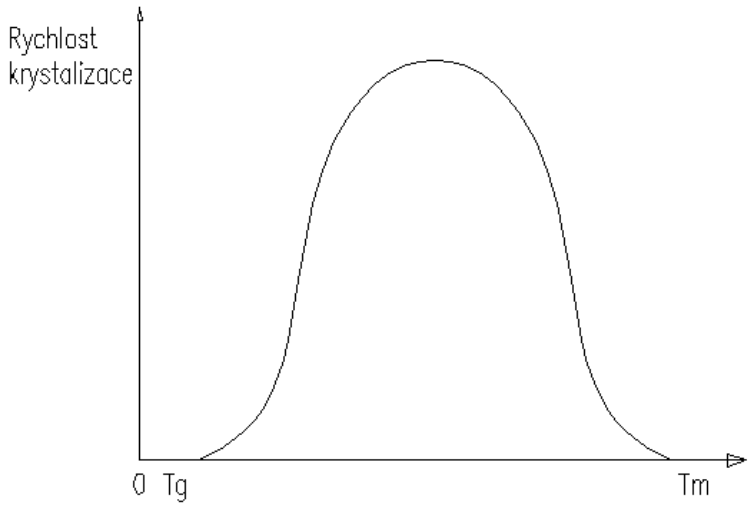
Polymery jsou během svého životního cyklu vystaveny několika etapám změn: [21]

1) Fyzikální stárnutí:

- při zpracování je polymer většinou roztaven (případně zahřán nad teplotu skelného přechodu), vytvarován a následně zchlazen (vznikne nerovnovážný stav)
- tento stav způsobuje, že produkt mění samovolně svoje vlastnosti i strukturu
- díky nízké pohyblivosti polymerních řetězců probíhají tyto změny pomalu

2) Dokrystalizace:

- krystalizace polymerů nikdy neproběhne úplně (díky rychlému ochlazení se polymerní segmenty nemají čas dokonale uspořádat)
- rovněž makromolekuly, které mají špatnou krystalizační schopnost mohou zůstat v amorfním stavu
- výsledná struktura tedy obsahuje celou řadu vad
- vlivem tepelných pohybů však postupem času dochází k samovolnému přeskládání některých částí makromolekul a snížení počtu vad (zvyšuje se stupeň krystalinity polymeru)
- některé nekrystalické makromolekuly, mohou procházet sekundární (dodatečnou) krystalizací
- se zvyšující se teplotou se zvyšuje i rychlost pohyblivost segmentů (dokrystalizace)
- nejrychlejší změny jsou při teplotách vyšších, než je teplota rekrystalizace
- rychlost dokrystalizace lze tedy urychlit temperací
- temperace má však i svá negativa například muže dojít k rozpadu krystalitů



Obr. 5 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě[1]

3) Dodatečné smrštění

- jedná se o dodatečnou změnu rozměrů vyrobeného produktu
- bezprostředně po výrobě ještě není výrobek úplně ustálen a pokračují v něm přeměny vnitřních stavů
- mezi hlavní přeměny patří uvolňování vnitřních pnutí a dílčí dezorientace makromolekul
- změny rozměrů jsou silně závislé na teplotě, které je výrobek vystaven (čím vyšší teplota, tím větší pohyblivost makromolekul a rychlejší změna)

4) Degradace

a) výrobní degradace

- působí krátkodobě, ale se značnou intenzitou
- probíhá při zpracování ve výrobním stroji, kdy je polymer ve formě taveniny vystaven nejen vysoké teplotě, ale i mechanickému namáhání
- vliv této degradace záleží na typu polymeru např. u PVC dochází k odbourávání makromolekulárního řetězce a uvolňování plynných zplodin
- tuto degradaci lze do jisté míry eliminovat použitím vhodných stabilizátorů

b) degradace povýrobní

- na vyrobený materiál působí řada vnitřních i vnějších vlivů
- nejvýznamnějším vnitřním vlivem je termodynamická nerovnovážnost
- mezi vnější vlivy patří např. teplota okolí, vlhkost, sluneční záření, mechanické namáhání, aj.

4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN - 1

4.1 Historie polybutenu – 1

Historii polybutenu – 1 popisuje tab. 4. Vznik je datován od roku 1954, v současné době brání širšímu uplatnění jeho polymorfismus, při kterém dochází ke změnám rozměrů a vlastností konečného výrobku.

Tab. 4 Historie polybutenu - 1 [20]

1954	první syntetizace (Itálie)
1964	započata průmyslová výroba firmou Hüls (Německo)
1968	vlastní průmyslová výroba firmou Mobil Oil (USA)
1970	firmu Mobil Oil převzal Witco Chemical Corporation
1973	díky výrobním problémům ukončení výroby v Německu
1977	firmu Witco převzal Shell Chemicals
1988	Shell převedla portfolio PB-1 své firmě JV Montell
2000	Montell se spojil s Targor a Elenac GmbH a vytvořili společnost Basell Polyolefines
2003	průmyslová výroba firmou Basell Polyolefines v Nizozemí s kapacito 45 kt/rok
2008	zvýšení kapacity na 60 kt/rok

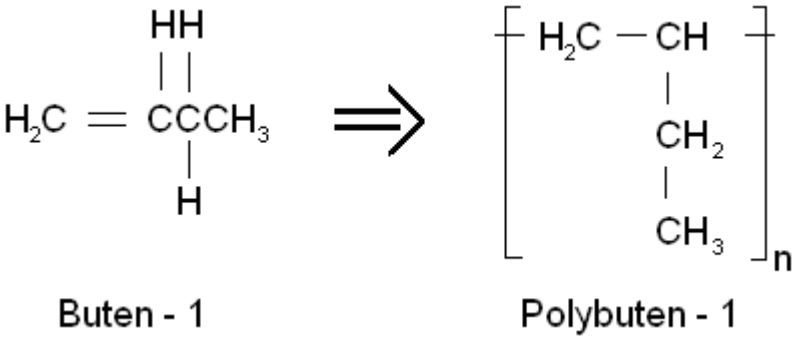
4.2 Výroba polybutenu – 1

Isotaktický polybuten – 1 se vyrábí polymerací butenu – 1 využitím Ziegler – Nattových katalyzátorů. Díky těmto katalyzátorům lze výrobu provádět při relativně nízkých tlacích . [1]

Polymerace může být bloková, srážecí, v roztoku monomeru nebo plynné fázi. V dnešní době nejčastěji probíhá polymerace isotaktického polybutenu – 1 při teplotě 80 °C až 90°C. Nejběžněji používané kombinace katalyzátorů jsou $TiCl_3$, $TiCl_4$ s trialkylaluminiovými sloučeninami . [1]

4.3 Struktura polybutenu - 1

Isotaktický polybuten – 1 se řadí mezi termoplasty konkrétně do skupiny polyolefinů.



Obr. 6 Polybuten – 1 (Strukturní vzorec)

Chemická odolnost Polybutenu – 1 se při zvyšující se teplotě zmenšuje. Tato skutečnost musí být brána v potaz při zamýšleném použití výrobku.

Tab. 5 Chemická odolnost polybutenu - 1 [24]

Prostředí	Míra odolnosti
Oleje a maziva	Špatná
Aromatické uhlovodíky	Špatná
Alkoholy	Dobrá
Kyseliny	Dobrá
Mastné uhlovodíky	Dobrá
Toluen	Dobře rozpustný
Benzen	Dobře rozpustný
Chloroform	Dobře rozpustný

4.4 Polymorfismus polybutenu – 1

Isotaktický polybuten – 1 je specifický tím, že může krystalizovat ve více krystalických strukturách (viz. tab. 6). Tato schopnost se nazývá polymorfismus.

Tab. 6 Krystalické struktury polybutenu - 1 [24]

Krystalická fáze	Tvar mřížky	Hustota [g/cm^3]	Teplota tání [°C]
I´ (metastabilní)	Šesterečná	-	95-100
II (metastabilní)	Čtverečná	0,9	100-120
III (metastabilní)	Kosočtverečná	0,987	96
I (stabilní)	Zdvojená šesterečná	0,915	121-130

Vzájemné vztahy jednotlivých fází polybutenu – 1 naznačuje obr. 7. Všechny tyto změny jsou závislé na tlaku teplotě.

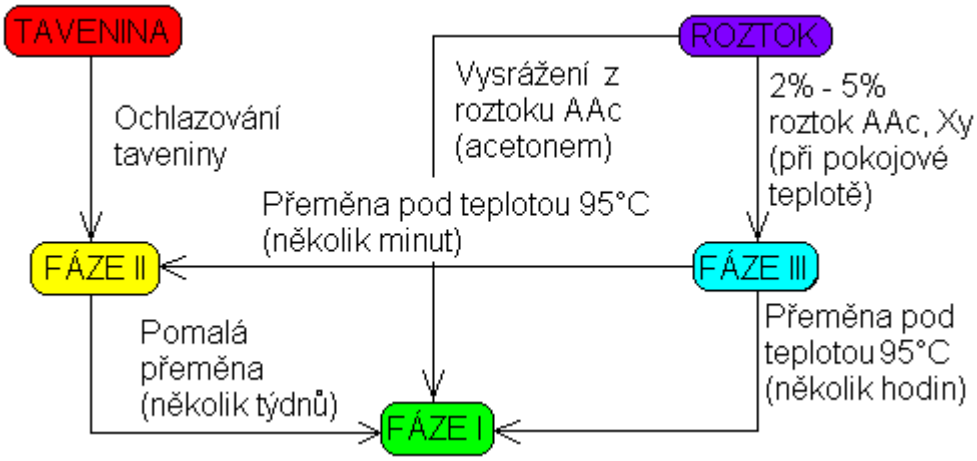
Krystalická fáze II se vytváří ochlazováním taveniny. Tato fáze se samovolně mění na fázi I (několik dnů až týdny). [11]

Krystalická fáze III lze zhotovit např. odpařením 2% - 5% roztoku o-xylenu. Přeměna na fázi I proběhne během několika hodin při teplotě menší než 95°. Přeměna na fázi II proběhne během několika minut při teplotě větší než 95°. [11]

Krystalická fáze I´ se vysráží z roztoku AAc (isoamylacetat) použitím acetonu. Od formy I se liší krystalickou mřížkou. [11]

Polymorfismus polybutenu – 1 negativně ovlivňuje jeho použitelnost. Dochází při něm totiž ke změně rozměrových a strukturních vlastností. Zvláště při změně krystalické fáze II na krystalickou fázi I není možné požadované vlastnosti zajistit. Proto je nutné tento přechod urychlit.

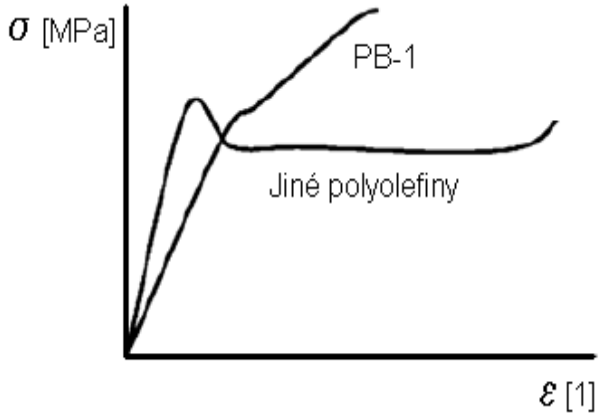
Přechod mezi jednotlivými krystalickými fázemi obsahuje nukleaci, proto vznikla myšlenka ho urychlit použitím nukleačních složek. Tento nápad byl však úspěšný jen z části. U vybraných druhů kopolymerů je prokázán rychlejší poločas přechodu. [11,21]



Obr. 7 Vzájemné vztahy jednotlivých fází polybutenu – 1 [11]

4.5 Vlastnosti polybutenu – 1

Na obr. 8 můžeme pozorovat, že polybuten - 1 má značně odlišný průběh tahové zkoušky, než jiné polyolefiny. Nejvýznamnější rozdíly jsou v modulu pružnosti a mezí kluzu. Při shodném zatížení má polybuten -1 větší deformace, ale celkově dokáže snést výrazně větší zatížení.



Obr. 8 Porovnání polyolefinů (tahová zkouška) [27]

Isotaktický polybuten – 1 má velmi velkou odolnost vůči abrazivním účinkům a vzniku trhlin.

4.6 Uplatnění polybutenu – 1

Polybuten – 1 má oproti jiným polyolefinům v mnoha ohledech lepší vlastnosti. Hlavním odvětvím využívajícím tento materiál jsou potrubní a vodovodní systémy. V menší míře se využívá pro výrobu fólií a tavných lepidel. [29]

Výhody využívané pro vodovodní systémy:

- chemická odolnost (i proti vysoce minerální vodě)
- dlouhá životnost (při teplotách do 95°)
- odolnost vůči vápenitým segmentů
- dlouhodobá stálost jakosti povrchu stěn (nízké tlakové ztráty)
- lze dopravovat i pro pitnou vodu (splňuje mezinárodní normy)

5 RENTGENOVÁ ANALÝZA

Se zkracující se vlnovou délkou záření se zvyšuje jeho energie (tab. 7). Rentgenové záření je svojí vlnovou délkou řazeno mezi gamma a ultrafialové záření. Historie rentgenových paprsků je datována od roku 1895, viz tab. 8. Rentgenovým zářením dochází k těmto jevům:

- absorpce (analyticky nevýznamná)
- difrakce (strukturní analýza)
- sekundární emise (prvková analýza)

Tab. 7 Typy záření a jejich vlastnosti [25]

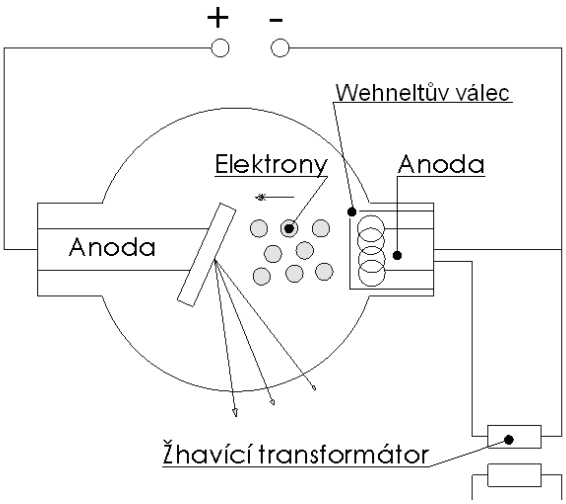
Typ záření	Energie [kcal/mol]	Vlnová délka [m]	Interakce s hmotou
Gamma	10^{6}	$< 10^{-12}$	Rozpady atomových jader
Rentgenové – tvrdé – měkké	10^{4}	10^{-10} –10^{-12} 10^{-10} –10^{-8}	Ionizace
Ultrafialové	10^{2}	10^{-6} –10^{-5}	Přechody elektronů
Viditelné	10	10^{-4}	Přechody elektronů
Infračervené	1	10^{-3}	Vibrace molekul
Mikrovlnné	10^{-2}	10^{-1}	Rotace molekul
Radiové	10^{-6}	10^{4}	Přechody jaderného spinu

Tab. 8 Historie RTG [17]

1895	Objeveny paprsky - X (Roentgen)
1912	Difrakční záznam krystalu skalice modré (Laue)
1912	Difraktometr (Bragg)

5.1 Zdroj RTG záření

Wehneltův válec fokusuje na povrch anody emitované elektrony, které mají značnou energii. Tato energie se při dopadu přemění hlavně na teplo, přičemž doprovodným jevem je vznik RTG záření. [17]



Obr. 9 Zdroj RTG záření [17]

V praxi se nejčastěji používá Bragg – Brentanova úprava. Zdroj RTG záření a detektor se pootáčí kolem měřeného vzorku, který je umístěn uprostřed.

Rentgenové záření bývá členěno z několika různých hledisek, nejčastějším rozdělením je dle vzniku záření na:

1) Brzdné záření

- elektron brzděn (např. dopadem na povrch látky)
- důsledkem měnící se rychlosti elektronu dojde k vyzařování elektromagnetických vln, se spojitě se měnící frekvencí (spojité spektrum)

2) Charakteristické záření

- na materiál působí elektrony , které mají vysokou rychlost a značnou energii
- předáním této energie uvolní ve vzorku vnitřní elektron
- na uvolněné místo přechází elektron s vyšší energií
- snížením energie dojde k vyzáření fotonu (čárové spektrum)
- poloha čar odpovídá uspořádání elektronového obalu atomu

5.2 RTG difrakce

Měření pomocí RTG difrakce je realizováno na základě dvou vlastností záření:

- rozptyl – vlnová délka shodná s vlnovou délkou primárního záření
- interference – šíří se pouze v určitých směrech

Difrakční metody je možné členit z mnoha rozličných hledisek, v hojné míře je rozdělení dle typu měřeného vzorku, dle použitého záření, nebo dle způsobu detekce. Tato jednotlivá rozdělení se dále člení na:

1) dle vzorku

- polykrystalické
- monokrystalické

2) dle použitého záření

- polychromatické
- monochromatické

3) dle způsobu detekce

- filmové
- nefilmové

Díky pokroku ve výzkumu a rozvoji elektroniky lze v současné době využívat pro záznam RTG měření tyto metody: [16]

- fotografické účinky (fotografické filmy a desky)
- luminiscenční účinky (scintilační počítače)
- chemické účinky (krystalové dozimetry)
- ionizace plynů (ionizační komory, G-M detektory)

Braggova rovnice:

Předpokládejme, že na dvě rovnoběžné roviny krystalů dopadají paprsky rentgenového záření, které jsou ve fázi. První rovina odrazí horní paprsek, druhá rovina odrazí spodní paprsek. Dráhový rozdíl dolního paprsku oproti hornímu (BD+DC) se rovná násobku vlnové délky. [16]

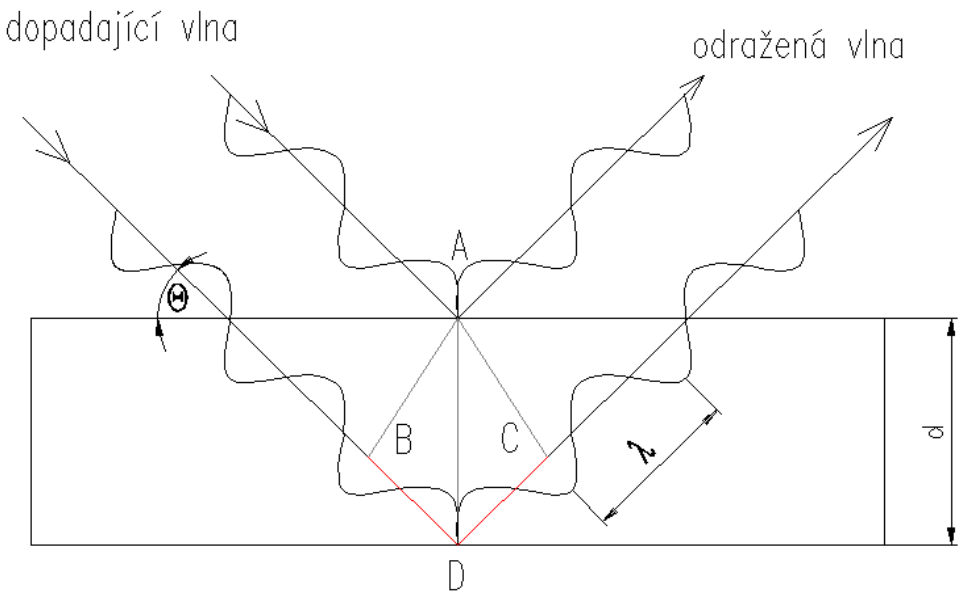
$$BD = d \cdot \sin\Theta$$
$$DC = d \cdot \sin\Theta$$
$$\underline{BD + DC = n \cdot \lambda}$$
$$\Downarrow$$
$$\underline{\underline{2 \cdot d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda}} \rightarrow \textit{BRAGGOVA ROVNICE}$$

Θ – difrakční úhel

d – vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu

n – řád reflexe

λ – vlnová délka



Obr. 10 Braggova rovnice [16]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

Obsahem práce je zhodnotit vliv stárnutí na přechod nestabilní fáze II na stabilní fáze I u isotaktického polybutenu – 1. Za tímto účelem byly připraveny vzorky dvou materiálů (PB 0110M a PB 0400M) různého stáří. Tyto byly změřeny RTG difrakcí, následovně roztaveny a bylo pozorováno ovlivnění doby stáří vzorku.

U všech vzorků bylo v daných časech vyhodnoceno:

- množství krystalické a amorfní fáze
- množství fáze I vůči fázi II
- poločas přechodu fáze II na fázi I
- šířka krystalitu (L_{110}, L_{200}) pro peaky stanovená dle Scherrerovy rovnice v pozicích I_{110}, I_{200}

Množství fáze I je stanovena pouze jako poměr k celkovému množství fáze v daný okamžik. Fáze I i II se vyskytuje pouze v krystalickém podílu, proto pro určení celkového objemu fáze I je nutné přihlédnout k množství krystalického podílu v daný časový moment (množství fáze I v celém objemu je rovna množství fáze I vynásobená množství krystalické fáze).

7 ZNAČENÍ VZORKŮ

Jelikož byl staré vzorky měřeny ještě před druhým tavením a i po druhém roztavení jsou jednotlivé výsledky sledovány v závislosti na čase, mohlo by značení být místy nepřehledné. Z tohoto důvodu jsou v diplomové práci vzorky podle následující legendy:

Tab. 9 Označení vzorků v diplomové práci

Označení	Materiál	Popis
Vz 1_13	PB 0110M	Srovnávací vzorek (stáří 0 let)
Vz 1_11		2 roky starý vzorek, po druhém tavení
Vz 1_05		8 let starý vzorek, po druhém tavení
Vz 1_03		10 let starý vzorek, po druhém tavení
Vz 1s_11		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 2 roky
Vz 1s_05		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 8 let
Vz 1s_03		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 10 let
Vz 4_11	PB 0400M	2 roky starý vzorek, po druhém tavení
Vz 4_07		6 let starý vzorek, po druhém tavení
Vz 4_03		10 let starý vzorek, po druhém tavení
Vz 4_02		11 let starý vzorek, po druhém tavení
Vz 4s_11		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 2 roky
Vz 4s_07		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 6 let
Vz 4s_03		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 10 let
Vz 4s_02		Uplynulá doba mezi tavením a měřením je 11 let

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Materiály pro přípravu vzorků pocházejí od firmy LyondellBasell (Nizozemí). Jedná se o částečně krystalické homopolymery, jenž dobře odolávají tečení i vzniku trhlin. U PB 0400M se budou vyskytovat kratší řetězce makromolekul (vyšší hodnota ITT).

Tab. 10 Vlastnosti PB 0110M [14]

Vlastnost	Metoda	Hodnota
Hustota	ISO 1183	0,914 g/cm^3
Index toku taveniny (190°C/2,16kg)	ISO 1133	0,4 g/10min
Teplota tání – fáze II	DSC	128 °C 117 °C
Mez pevnosti v tahu	ISO 8986 - 2	35 MPa
Napětí na mezi kluzu	ISO 8986 - 2	19,5 MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 8986 - 2	300 %
Ohybový modul	ISO 178	450 MPa

Tab. 11 Vlastnosti PB 0400M [15]

Vlastnost	Metoda	Hodnota
Hustota	ISO 1183	0,915 g/cm^3
Index toku taveniny (190°C/2,16kg)	ISO 1133	15 g/10min
Teplota tání – fáze II	DSC	126 °C 114 °C
Mez pevnosti v tahu	ISO 8986 - 2	29 MPa
Napětí na mezi kluzu	ISO 8986 - 2	22 MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 8986 - 2	300 %
Ohybový modul	ISO 178	450 MPa

8.1 Příprava vzorků

Vzorky byly taveny na ručním lisu při teplotě 180°C po dobu pěti minut. U starších vzorků bylo nejdříve odebráno požadované množství a změřeno RTG difrakcí a teprve následně proběhlo tavení. Vzorky byly dále chlazeny v hydraulickém lisu. Na závěr byly odstraněny vzniklé přetoky.

Postup přípravy vzorků:

- výpočet potřebného množství materiálu (objem lisovací formy zvětšený o přídavek na přetok)
- odebrání materiálu a jeho zvážení na laboratorních vahách
- předehřev lisovacích desek a rámečku na teplotu 180°C
- umístění materiálu do formy
- lisování v ručním lisu (5 minut při teplotě 180°C)
- přemístění do hydraulického lisu a následné chlazení (5 minut)
- vyjmutí výlisku z formy
- zbavení polotovaru přetoků a následné vyříznutí na potřebný počet vzorků

9 MĚŘENÍ PŘECHODU FÁZE II NA FÁZI I

Pro měření přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I byl použit rentgenový difraktometr X´Pert PRO (Nizozemí) s rentgenkou CuKα a Ni filtrem. Dále je přístroj vybaven pozičně citlivým detektorem X´Celerator.

Vzorky byly v pevném stavu. Lze taktéž analyzovat práškové vzorky. Při měření byla využita Bragg – Brentanova konfigurace, napětí 40kV a proud 30mA. Měření probíhalo v rozsahu 2Θ od 5° do 30°.

Obr. 11 Rentgenový difraktometr X´Pert PRO (Nizozemí) [26]

10 VYHODNOCENÍ DAT

Vyhodnocení dat začíná uložením naměřených hodnot v programu X´Pert High Score do formátu ASC. Tento typ přípony je již možné importovat do programu Microsoft Office Excel. Za účelem vyhodnocování byl v programu Excel rovněž vytvořen dokument obsahující potřebné výpočty. Lze v něm vyhodnotit jak data získaná měřením isotaktického polybutenu – 1, tak data obecného charakteru. Výpočet je primárně určen pro hledání požadovaných výsledků z dat, jenž pocházejí z RTG difrakce, avšak tento předpoklad není funkční podmínkou (tj. je koncipován pro i pro vyhodnocování dat získaných z jiných měřících přístrojů).

Vyhodnocovaná data se vkládají do buňky A1 až An (osa X) a B1 až Bn (osa Y). Jelikož data získaná z měření používají jako znak desetinného místa tečku, bylo i načítání dat uzpůsobeno obecnému formátu. Proto při zadávání vstupních hodnot je akceptována jak desetinná čárka, tak tečka. Ve všech ostatních částech dokumentu je pak již využívána výhradně desetinná čárka. Tento detail zkracuje a usnadňuje kroky, jenž je nutné provést před načtením dat.

Po vložení vyhodnocovaných dat dojde ke kontrole množství vložených údajů a tuto hodnotu pak lze porovnat s maximálním množstvím dat, které je možné v dané chvíli vyhodnocovat. V případě, že maximální počet vyhodnocovaných dat je nevyhovující, musí být výpočet ručně rozšířen na požadovaný počet hodnot.

Samotný dokument je členěn na několik základních částí. Jednotlivými kroky je pak dosaženo požadovaných výsledků. Tyto jsou členěny na:

- úprava vložených dat
- úvod a odstranění pozadí z měření
- následná úprava dat
- stanovení amorfní oblasti
- určení fáze, pozic a šířek peaků
- sumarizace výsledků

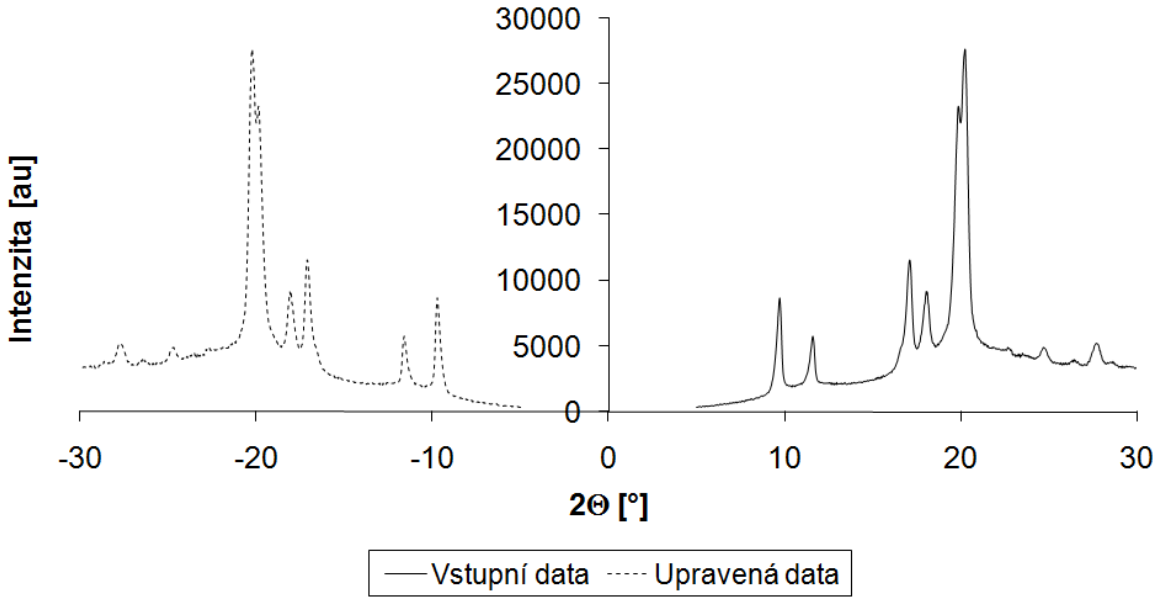
Výpočet dále obsahuje části zjednodušující opravu jednotlivých částí a kontrolu šířky peaku. Tyto jsou členěny jako:

- načíst, upravit soubor
- kontrola
- manuální určení šířky peaku

Poslední funkcí je pak stanovení velikosti krystalitů Scherrerovou rovnicí.

10.1 Úprava vložených dat

První možností po vložení naměřených hodnot je jejich úprava. V tomto kroku lze data zrcadlit podle vybraných os (osa X, osa Y, nebo obě). V případě výběru volby zrcadlení jsou inkriminovaná data násobena koeficientem -1. Další variantou je libovolný posuv v ose X a Y, kdy dojde k přičtení (odečtení) zadané konstanty ke zvoleným datům. Pro vyhodnocení měření isotaktického polybutenu – 1 však tyto funkce nebyly potřebné. Data by byla následně vyhodnocována z vytvořeného obrazu.



Obr. 12 Zrcadlení dat podle osy Y

10.2 Úvod a odstranění pozadí z měření

Při tvorbě výpočtu bylo snahou docílit minimálního množství listů, jenž je potřeba definovat. Zároveň musela být dosažena přehlednost dokumentu. Z tohoto důvodu se úvod i odstranění pozadí z měření nacházejí na stejném listu.

10.2.1 Úvodní část

V úvodní části je možnost vyplnit následující údaje:

1) Název vzorku

- umožňuje rychlejší orientaci při zpracování výsledků

2) datum tavení (ve formátu dd.mm.rok)

3) čas tavení (ve formátu hh:min)

4) datum měření (ve formátu dd.mm.rok)

5) čas měření (ve formátu hh:min)

- body dva až šest jsou užity k výpočtu uplynulého času, tj. času uplynulým mezi tavením a měřením

- výpočet je realizovaný na základě rozdílu mezi datem měření a datem zaokrouhlování

6) zaokrouhlovat čas (počet dnů)

- tato možnost je užitečná při měření starších vzorků, jelikož po uplynutí nastaveného času je rozdíl mezi tavením a měřením počítán v násobcích dnů, tj. zbývající počet hodin je považován za nulový

7) název osy X

8) název osy Y

- názvy os neovlivňují výpočet, pouze zlepšují orientaci v dokumentu, jelikož jsou použity jako popisky důležitých grafů a tabulek

U výpočtu uplynulého času je nejdříve vypočten rozdíl (D) mezi dnem měření (D_{mer}) a dnem tavení (D_{tav}):

$$D = D_{mer} - D_{tav}$$

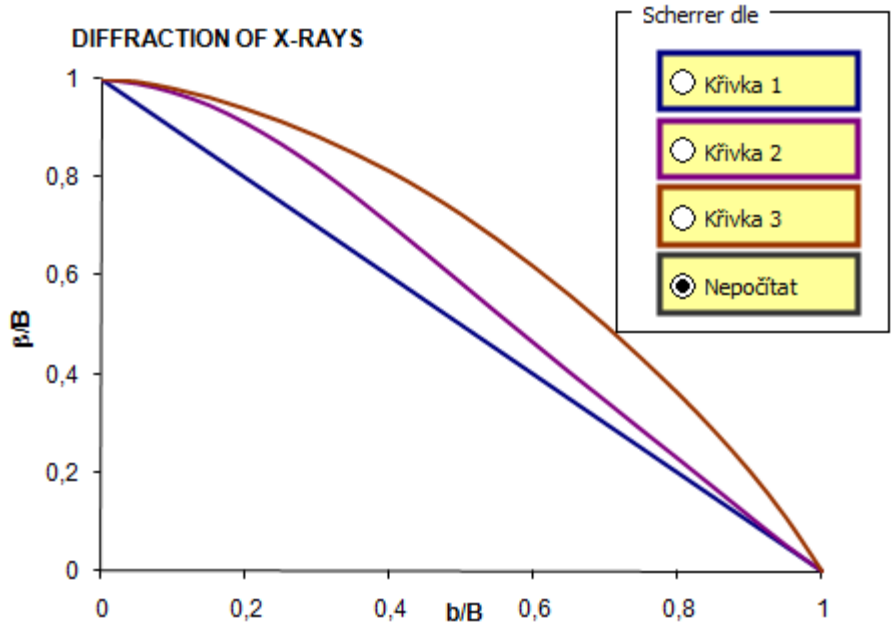
Zároveň je proveden výpočet rozdílu času (H) mezi měřením (H_{mer}) a tavením (H_{tav}):

$$H = H_{mer} - H_{tav}$$

Pokud je vypočtená hodnota větší než zadaný den zaokrouhlování, je považován tento rozdíl za nulový (H=0). Uplynulý čas T (v hodinách) je pak stanoven jako součet:

$$T = 24 \cdot (D + H)$$

Kromě tohoto lze určit konstanty pro výpočet velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice (šířka standardu …). Další možností je určení křivky, podle které má být výpočet proveden. V případě, že není výpočet požadován, je zde možnost nepočítat.



Obr. 13 Volba výpočtové křivky

10.2.2 Odstranění pozadí z měření

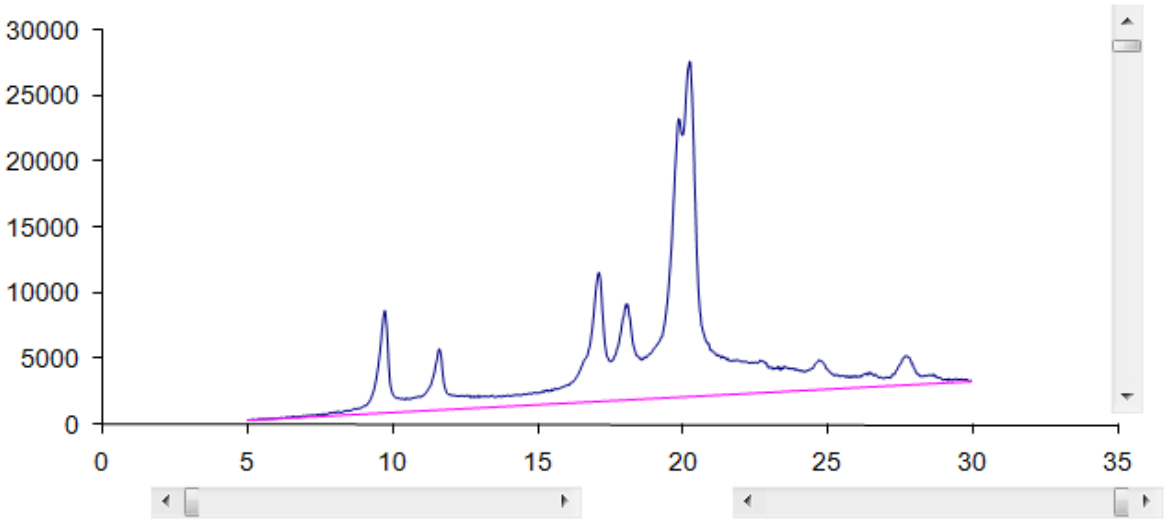
Jelikož měření neprobíhá ve vakuu, je měření ovlivněno přítomností vzduchu. Pro odstranění se začátek a konec grafu spojuje přímkou. Zde je možnost volit mezi:

1) automatickým režimem

- na základě sady výpočtu je snahou výpočtu dosáhnout optimální polohy ořezávací přímky

2) manuálním režimem

- přímka je vytvořena na základě zadání posunutí a natočení
- pro snazší nastavení je graf vybaven posuvníky, díky čemuž lze dynamicky měnit rozsah zobrazované oblasti
- posuvníky ve spodní části grafu určují jeho počátek (levý posuvník) a konec (pravý posuvník), což určuje výslednou šířku zobrazované oblasti
- vertikální posuvník omezuje maximální hodnotu



Obr. 14 Odstranění pozadí

Pro manuální i automatický výpočet je zde ještě informace, zda je požadovaná přímka v pořádku, nebo se některé body nacházejí pod přímkou.

10.2.3 Automatický režim odstranění pozadí

U automatického režimu je nejdříve stanovena minimální ypsilonová hodnota (M) z prvních dvaceti devíti bodů měření (posunutí přímky). Zároveň je vypočtena směrnice přímky z prvního a posledního měřeného bodu (natočení). Rovnice pak má tvar:

$$p_{1(i)} = \frac{y_n - y_1}{x_n - x_1} \cdot (x_i - x_1) + M_1$$

Vypočtené hodnoty jsou porovnány s naměřenými jako jejich rozdíl, přičemž je cílem výpočtu tento rozdíl v okrajových oblastech grafu minimalizovat.

$$a_{1(i)} = y_i - p_{1(i)}$$

V dalším kroku jsou opět vyhledány minimální hodnoty $p_{1(i)}$, kde i je v rozmezí od jedné do sto padesáti jedné včetně pro posun přímky (M_2) a od bodu n – 151 až do bodu n pro natočení přímky (N_2), kde n je počet naměřených dat.

$$p_{2(i)} = \left(\frac{a_{1(n)} - a_{1(1)} + \left(\frac{N_2}{f} \right)}{x_n - x_1} \right) \cdot (x_i - x_1) + p_{1(i)} + \frac{M_2}{f}$$

Konstanta f je odvislá od daného kroku výpočtu a na základě optimalizace byla stanovena takto:

Tab. 12 Konstanta f pro automatické stanovení přímky oddělující pozadí

Krok	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
f	–	2	1,5	1,2	1	1	1	1	1	1

Po tomto výpočtu následuje opět stanovení rozdílu mezi naměřenými a vypočtenými daty $a_{2(i)} = y_i - p_{2(i)}$ a výpočet se cyklicky opakuje s proměnnou konstantou f. V posledním desátém kroku je však rozdíl $a_{9(i)}$ uzpůsoben tak, aby byly vypočteny pouze body pod ořezávací přímkou.

10.2.4 Manuální režim odstranění pozadí

V manuálním režimu je přímka vypočtena na základě rovnice:

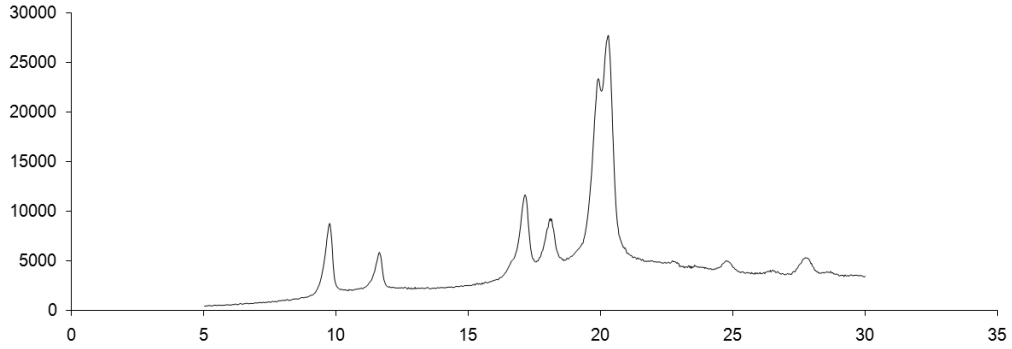
$$p_{(i)} = k \cdot (x_i - x_1) + q$$

Posuvník v ose y je definován jako maximální hodnota podělená dvaceti, tj. při posunu posuvníku o jedno kliknutí, budou zobrazována data, jenž nejsou větší než 95% maximální hodnoty (19/20).

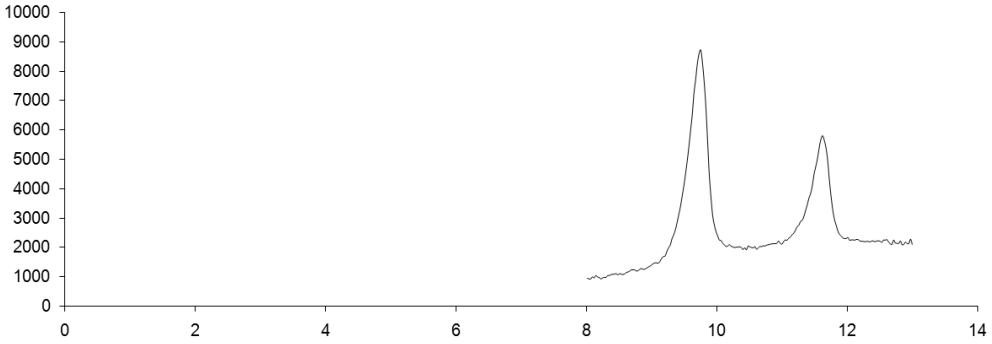
Posuvníky v ose x rozdělují obdobně danou oblast na dvacet částí, posun zcela vpravo značí minimální hodnotu, vlevo pak maximální.

10.3 Následná úprava dat

V tomto kroku lze určit počátek a konec zobrazované oblasti. To je výhodné, pokud nás zajímá pouze konkrétní oblast. Funkce nebyla při vyhodnocování hodnot pro předkládanou diplomovou práci využita.



Obr. 15 Data pře úpravou



Obr. 16 Data po úpravě

10.4 Stanovení amorfní oblasti

Na dalším listu je řešeno rozdělení dat na amorfní a krystalický podíl. Toto rozdělení je ve výsledcích definováno jako procentuální podíl amorfní (krystalické) části. Určit amorfní fázi lze několika rozličnými variantami, jenž přispívají k flexibilitě výpočtu.

Možnostmi řešení je:

1) manuální režim

- amorfní fáze je definována na základě jedné paraboly až sedmi parabol (dle potřeby výpočtu)
- u každé paraboly je nutno definovat
    - počátek – definován polohou na ose X
    - konec – definován polohou na ose X
    - střed – definován polohou na ose X
    - zaoblení – určuje ohnisko paraboly
    - posun v ose y
- části grafu, jenž nejsou parabolami definovány, jsou automaticky definovány jako amorfní oblasti

2) poloautomatický režim

- poloautomatický režim, jak již název napovídá, vytváří linii amorfní a krystalické fáze s omezenými možnostmi nastavení
- jeho algoritmus výpočtu je základním stavebním kamenem pro automatický režim
- při této volbě lze definovat
    - nastavení křivky 1 – množství amorfní fáze se zvětšuje s rostoucí vstupní hodnotou
    - nastavení křivky 2 – množství amorfní fáze se s rostoucí vstupní hodnotou snižuje

- T1 – definuje, jaká odchylka od vypočtené křivky má být ještě považována za amorfní oblast
- minimální šířka – určuje, jak široká oblast má být dále upravována
- relativní pozice středu – definuje v upravované oblasti polohu středu (50% střed, 0% posun zcela vpravo, 100% posun zcela vlevo)
- relativní výška středu – určuje relativně v procentech výšku středu (rozsah proměnné neomezen)
- 1. zaoblení – dále zpřesňuje upravovanou oblast, pozice vždy ve středu
- 2. zaoblení – poslední zpřesnění tvaru, které je opět definováno relativně v procentech a jeho pozice je dána jako střed oblastí vzniklé v předcházejícím kroku

3) automatický režim

- vychází částečně z poloautomatického režimu, byl však modifikován a pro uživatele značně zjednodušen
- jedinou definovanou hodnotou je minimální šířka

4) automatický režim pro iPB

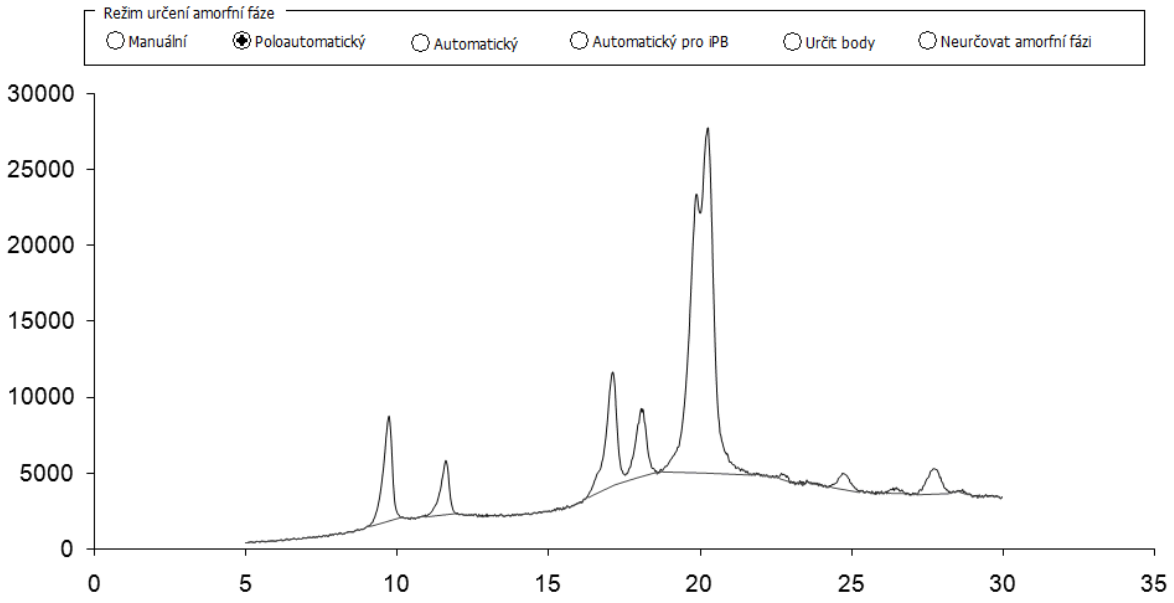
- vychází z poznatků získaných při vyhodnocování naměřených dat
- je hybridem mezi poloautomatickým a automatickým režimem
- jeho jedinou definovanou hodnotou je minimální šířka
- je zde implementována automatická korekce pro široké oblasti, obdobná jako u poloautomatického režimu
- vůči automatickému režimu lépe vystihuje amorfní oblast při vyhodnocování amorfní fáze isotaktického polybutenu – 1
- vůči poloautomatickému režimu je nastavení výrazně jednodušší, korekce však nedosahuje parametrů poloautomatického režimu

5) určit body

- definování křivky amorfní fáze na základě až dvaceti jedna souřadnic
- krajní body grafu (počátek, konec) jsou při tomto režimu zobrazeny v tabulce
- graf zobrazuje lokální minima pro snazší orientaci i definici souřadnic
- všechny body pod křivkou jsou považovány za amorfní fázi
- kromě souřadnic je zde definována tolerance, jenž je obdobná jako u poloautomatického režimu (T1)

6) neurčovat

- nevytváří rozdělení na amorfní část



Obr. 17 Režim určení amorfní fáze

10.4.1 Manuální režim určení amorfní fáze

V případě využití manuálního režimu je parabola definována vztahem:

$$(x_i - m)^2 = -2 \cdot p \cdot (y_{pi} - n)$$

Ve výpočtech je pak ze vzorce vyjádřena proměnná y_i jako:

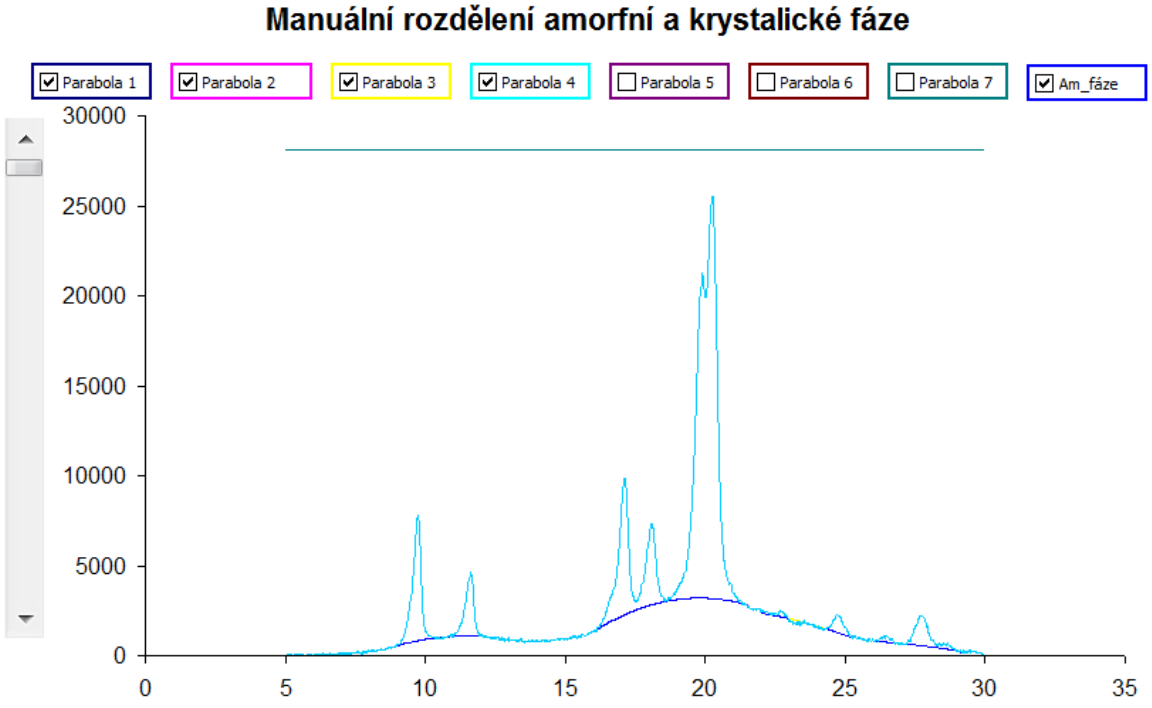
$$y_{pi} = \frac{(x_i - m)^2}{-2 \cdot p} + n$$

Kde *m* je poloha středu v ose X, *n* je posun v ose Y a *p* je parametr paraboly určující její zakřivení.

Oblast paraboly je dále definována počátkem (x_s) a koncem (x_k). Jestliže je splněna podmínka $x_s \leq x_i \leq x_k$, kde x_i je daná proměnná, je použit vztah $y_{pi} = \frac{(x_i - m)^2}{-2 \cdot p} + n$, v opačném případě je velikost paraboly rovna proměnné y_i ($y_{pi} = y_i$).

Paraboly, které nejsou při výpočtu použity, jsou automaticky počítány jako 1,1 násobek maximální naměřené hodnoty y_i. Ekvivalentně k tomuto by bylo možné použít rovnost paraboly a proměnné y_i, jako v případě, stanovení funkční oblasti paraboly.

Amorfní fáze je pak stanovena jako minimum ze všech parabol (y_{pi}) a z naměřených dat (y_i). Z tohoto kroku je zřejmé, že oblasti, jenž nejsou definovány parabolami jsou automaticky považovány za amorfní.



Obr. 18 Manuální režim určení amorfní fáze

10.4.2 Poloautomatický režim určení amorfní fáze

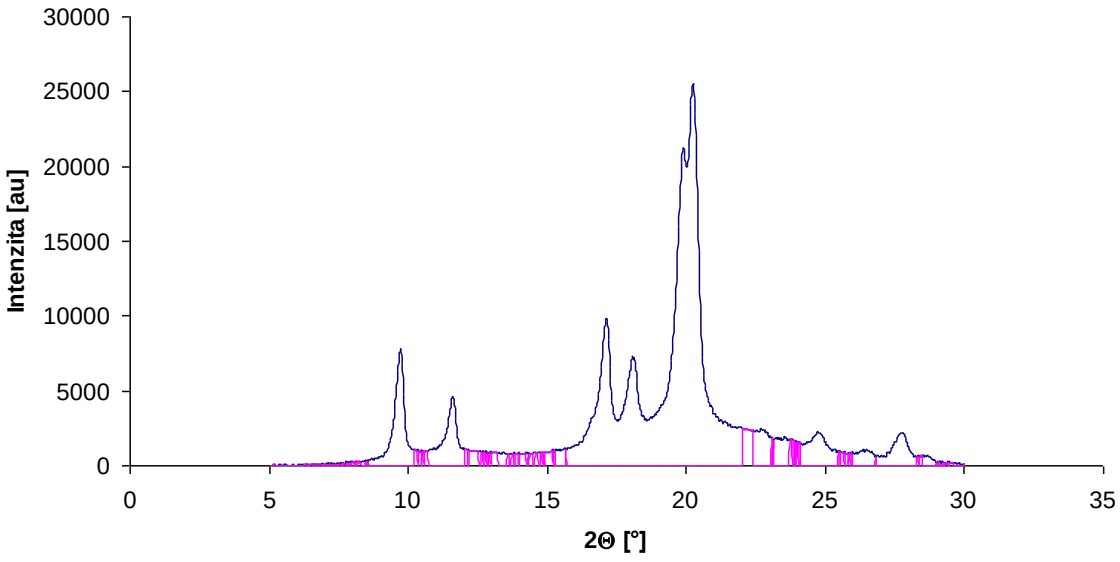
Prvním krokem výpočtu při užití poloautomatického režimu je stanovení směrnice regresní přímky z dané oblasti.

Pro výpočet jsou vždy stanoveny směrnice regresních přímek z oblastí $\langle y_i; y_{i+12} \rangle$ a $\langle y_i; y_{i+6} \rangle$. Hodnoty směrnic jsou porovnány se vstupní hodnotou (nastavení křivky 1). Jestliže obě směrnice nepřevyšují pětinásobek zadané hodnoty, je dále počítáno s hodnotou y_i, v opačném případě je zapsána nulová hodnota.

Druhým krokem je kontrola, zda součet pěti předcházejících až pěti následných naměřených hodnot nepřevyšuje hodnotu nastavení křivky 2 (N_2). Rovnice má tvar:

$$\sum_{j=i-5}^{i+5} y_j > y_i \cdot N_2$$

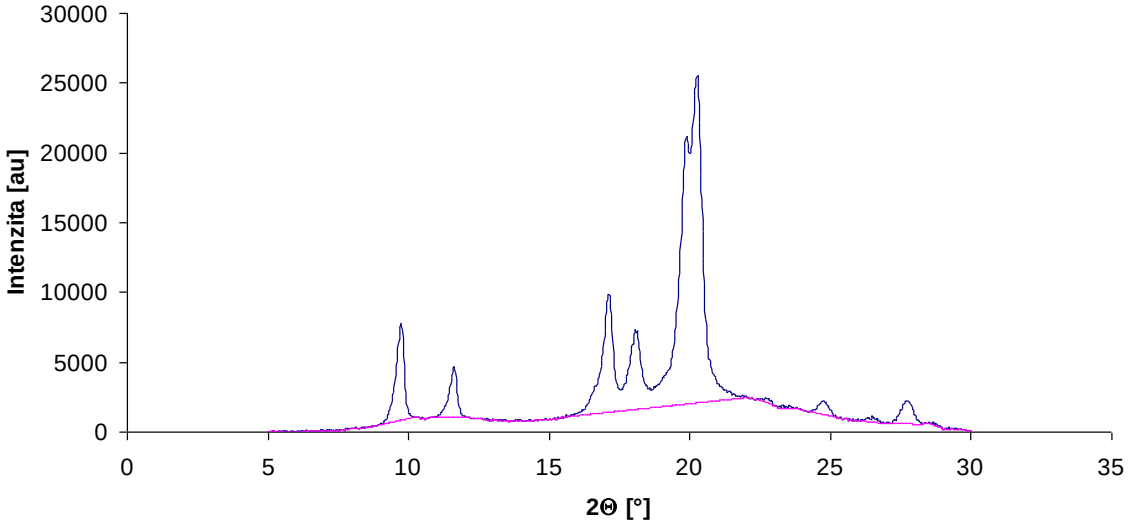
Pokud je podmínka splněna, v dalším kroku je použita hodnota y_i, jinak je opět výsledná hodnota nula. Tento výpočet je zařazen kvůli tomu, aby nebyly do počítaných amorfních oblastí zahrnuty lokální maxima.



Obr. 19 Amorfní oblast pro první krok

Pro nulové oblasti jsou dále stanoveny hodnoty potřebné k nahrazení těchto oblastí přímkami. Rozhodovacím kritériem je pak, zda je daná oblast nulová, či nikoli. Pokud ano, tak se daná buňka výpočtu odvolává na předcházející, respektive následující, buňku výpočtu. Počátek přímky je pak definovaný jako souřadnice bodu $[x_{ido}; y_{ido}]$ a konec přímky se souřadnicemi $[x_{iuo}; y_{iuo}]$. Samotná přímka má tvar:

$$y_{ai} = \frac{y_{iuo} - y_{ido}}{x_{iou} - x_{ido}} \cdot (x_i - x_{ido}) + y_{ido}$$



Obr. 20 Amorfní oblast pro druhý krok

Další krok je počítán, pouze pokud absolutní hodnota oblasti, jenž byla nahrazena přímkou, je širší, než hodnota zadaná v kolonce minimální šířka.

$$|x_{iou} - x_{ido}| > MIN\ 2\theta$$

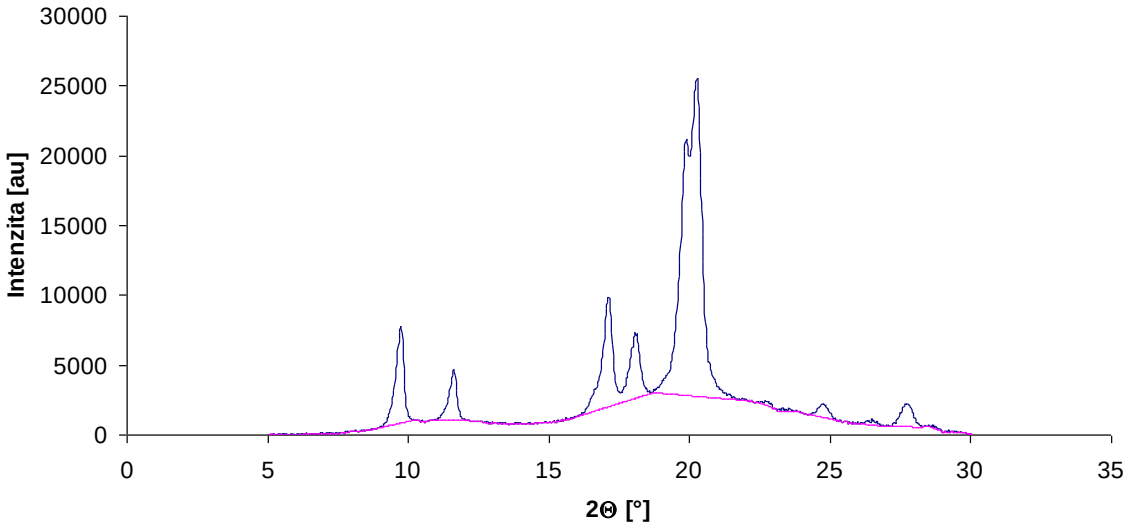
U těchto oblastí je pak na základě směrnice $\left(\frac{y_{iuo} - y_{ido}}{x_{iou} - x_{ido}}\right)$ provedeno rozdělení dle parametru relativní pozice středu (r_{ps}) na oblast rostoucí:

$$\frac{r_{ps}}{100} \cdot (x_{iou} - x_{ido}) + x_{ido}$$

a na oblast, kde má přímka klesající charakter:

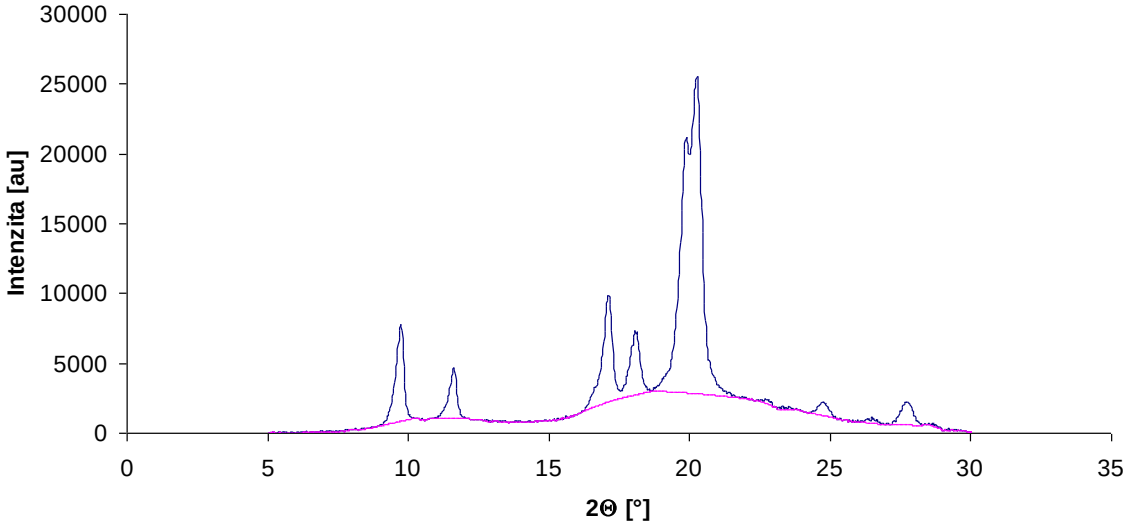
$$1 - \frac{r_{ps}}{100} \cdot (x_{iou} - x_{ido}) + x_{ido}$$

V dalším kroku je definována relativní výška nově vzniklé oblasti. Relativní výška středu je závislá na okrajových bodech přímky $(y_{ido}; y_{iuo})$, kde nižší z obou okrajů je považován za 0%, vyšší pak za 100%. Zadaná hodnota však může být libovolná. Z těchto hodnot jsou vypočteny nové rovnice přímek.



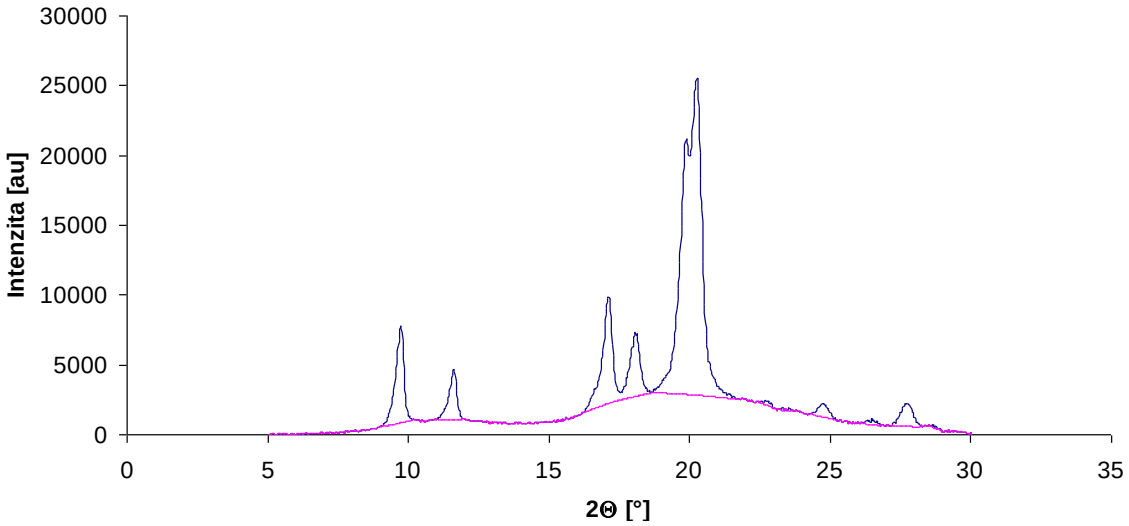
Obr. 21 Amorfní oblast pro třetí krok

Zadáním hodnoty do buňky 1. zaoblení a 2. zaoblení dochází k dalšímu dělení přímek. Pozice X nových vrcholů je vždy v polovině předcházející přímky. Opět se zadává relativní výška středu, v tomto případě je ovšem za 0% považováno současné umístění na přímce, tj. pokud nebudou tato zpřesnění používána, je zadána do buněk nula.



Obr. 22 Amorfní oblast pro čtvrtý krok

Na závěr je porovnán rozdíl mezi naměřenými hodnotami (y_i) a hodnotami amorfní fáze. Pokud výsledek nepřesáhne zadanou toleranci, nebo pokud je přímka amorfní oblasti nad naměřenými hodnotami, jsou tato místa považována za amorfní.



Obr. 23 Výsledná amorfní oblast

10.4.3 Automatický režim a automatický režim pro iPB

Automatický režim taktéž využívá přímkové regrese, zadanou hodnotou je zde však pouze minimální šířka. Regresní koeficienty (směrnice přímky) jsou obdobně porovnány s interně přednastavenou hodnotou (a_1) a na základě toho jsou stanoveny amorfní oblasti.

V dalším kroku prochází výpočet kontrolou, zda vzdálenost mezi vypočtenými hodnotami nepřevyšuje zadanou minimální šířku. Pokud není podmínka splněna, je hodnota (a_1) navýšena a výpočet se opakuje až do doby, kdy je dosaženo požadovaného výsledku, nebo dokud výpočet nedosáhne maximálního množství pokusů.

Pro nulové oblasti jsou vypočteny hodnoty potřebné k nahrazení přímkami. Princip je opět shodný s poloautomatickým režimem a samotná přímka má taktéž tvar:

$$y_{ai} = \frac{y_{iuo} - y_{ido}}{x_{iou} - x_{ido}} \cdot (x_i - x_{ido}) + y_{ido}$$

Pokud je počítáno režimem, který je uzpůsoben pro isotaktický polybuten – 1, tak dojde k vyhledání minimální hodnoty (y_i) v oblasti $x_i \in (18{,}6;19{,}2)$. Na základě okrajových bodů původní přímky je tato část rozdělena na dvě nové přímky.

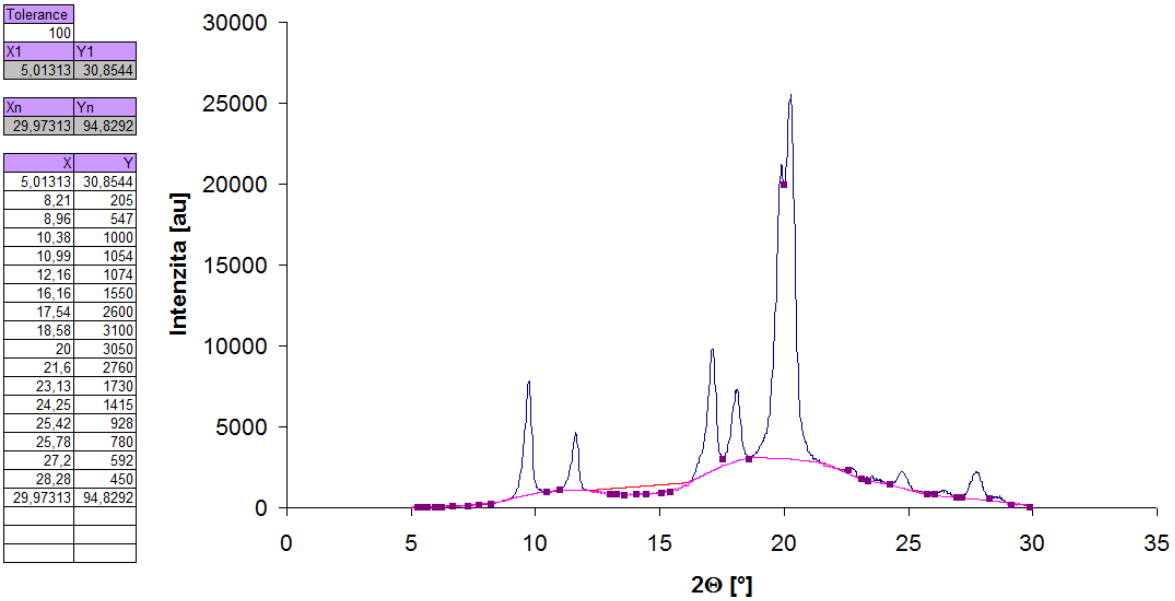
Na závěr je taktéž porovnán rozdíl mezi naměřenými hodnotami (y_i) a hodnotami amorfní fáze. Tolerance, kdy má být daný bod měření považován za amorfní, je však stanovena opět interně ve výpočtu.

10.4.4 Určení amorfní fáze souřadnicemi bodů

Poslední možností je určení amorfní fáze díky souřadnicím bodů. Na tomto výpočtovém lisu jsou uvedeny souřadnice prvního a posledního naměřeného bodu. V grafu jsou dále vyneseny lokální minima z podmínky, že daný bod je nejmenší ze sedmi předchozích i sedmi následujících.

U souřadnic je zapisována jak poloha v ose X, tak poloha v ose Y. Spojující přímky jsou vypočteny obdobným způsobem jako u předcházejících režimů.

Volbou tolerance uživatel opět volí intenzitu, kdy je bod považován za amorfní. Analogicky jsou oblasti pod amorfními přímkami považovány za amorfní.



Tolerance
100

X1	Y1
5,01313	30,8544

Xn	Yn
29,97313	94,8292

X	Y
5,01313	30,8544
8,21	205
8,96	547
10,38	1000
10,99	1054
12,16	1074
16,16	1550
17,54	2600
18,58	3100
20	3050
21,6	2760
23,13	1730
24,25	1415
25,42	928
25,78	780
27,2	592
28,28	450
29,97313	94,8292

Obr. 24 Určení amorfní fáze souřadnicemi bodů (odstraněno pozadí)

10.5 Určení fáze, pozic a šířek peaků

Po předchozích úpravách je možné začít s vyhodnocováním většiny výsledků. Do tohoto kroku je totiž vypočten pouze procentuální podíl amorfní a krystalické fáze. Obsah plochy:

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{y_i + y_{i+1}}{2} \cdot \left(x_{i+1} - x_i\right)$$

Amorfní fáze:

$$A = \frac{S_A}{S} \cdot 100[\%]$$

Krystalická fáze:

$$X = 100 - A[\%]$$

Symbol	Jednotka	Název
A	[%]	Množství amorfní fáze v procentech
n	[1]	Počet naměřených hodnot
S	[1]	Obsah amorfní a krystalické fáze
S_A	[1]	Obsah amorfní fáze
X	[%]	Podíl krystalické fáze
x_i	[°]	Souřadnice X naměřeného bodu
y_i	[au]	Souřadnice Y naměřeného bodu

10.5.1 Určení fáze a jejich pozic

Určení množství fáze I je klíčovým prvkem při výpočtu poločasu přechodu. Ve výpočtu lze volit mezi automatickým režimem a manuálním režimem.

Automatický režim vyhledává peaky na základě poznatků získaných při vyhodnocování vzorků isotaktického polybutenu – 1. Z tohoto důvodu nese označení Automaticky pro iPB.

Manuální režim se skládá z několika vzájemně propojených dílčích částí. V prvním kroku lze zadat výškovou toleranci peaků. Tím se snižuje celkové množství vyhledaných lokálních maxim v grafu i tabulce. Tento krok není podmínkou, usnadňuje však, díky separaci důležitých údajů, pozdější určení fáze a pozice.

Druhým krokem je aktualizace tabulky. V ní jsou uvedeny popisky os X a Y. Dalšími dvěmi prvky je určení fáze (1, 2, pokud lokální maximum není fází, pak 0 nebo se nevyplňuje) a určení pozice. Pozice je určována celočíselným číslem od jedné do sedmi, označení pozice je důležité pro následný výpočet šířky peaku. Pokud je vyhodnocováno větší množství dat, je výhodné, vytvořit si a udržovat určitý systém značení. Poté, co je toto provedeno, získáváme procento fáze I.

Procento fáze I (první peaky):

$$I = \frac{I_{110}}{I_{110} + II_{200}} \cdot 100[\%] \tag{4}$$

Procento fáze I (všechny peaky):

$$I_c = \frac{I_{110} + I_{300} + I_{220}}{I_{110} + I_{300} + I_{220} + II_{200} + II_{220} + II_{213} + II_{300}} \cdot 100[\%] \tag{3b}$$

Symbol	Jednotka	Název
I	[%]	Procento fáze I z prvních peaků
I_c	[%]	Procento fáze I ze všech peaků
I_{110}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 10°
I_{300}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 17,5°
I_{220}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 20°
II_{200}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 12°
II_{220}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 17°

II_{213}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 18,5°
II_{300}	[1]	Velikost peaku v pozici cca 22,5°

10.5.2 Určení šířek peaků

Přiřazené pozice jsou využity pro výpočet šířky peaků. Výpočtová tabulka pak obsahuje:

1) tolerance středu šířky

- definuje pravou a levou oblast vyhledávání

2) tolerance 2Θ

- definuje šířku oblasti, ve které by se měl nacházet střed

3) zahrnout do výsledků

- určuje, zda se má daná hodnota určovat
- ve výsledcích jsou dvě možnosti 1. vypočtená hodnota, 2. nepočítáno

4) vypočtená šířka

- zobrazuje hodnotu dosaženou při výpočtu

5) kontrolní buňky

- zobrazují, zda nedošlo při kontrole k chybě, což by mohlo mít za následek chybně vypočtenou hodnotu
- pokud chyba nebyla shledána, zobrazuje se text: V pořádku
- kontrolní tabulky v případě chyby automaticky změní barvu pozadí a textu, včetně obsahu textu, což má za následek rychlejší vizuální kontrolu
- nezávisle na šířce je kontrolován i výpočet dle Scherrerovy rovnice
- v případě, že chyba vznikla na základě zadaných tolerancí, je zobrazen text:
    a) Snížit toleranci / Manuální výpočet
    b) Zvýšit toleranci / Manuální výpočet

Pozice peaku	1	2	3	4	5	6	7
Tolerance středu šířky	50	50	40	30	50	50	70
	50	30	40	60	50	50	50
tolerance 2Θ	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,5
Tolerance	V pořádku	V pořádku	Zvýšit tole	V pořádku	V pořádku	V pořádku	Snížit tole
Počet výstup. parametrů	V pořádku	V pořádku	Přenastav	V pořádku	V pořádku	V pořádku	V pořádku
Umístění výsledků	V pořádku	V pořádku	Neodpoví	V pořádku	V pořádku	V pořádku	Neodpoví
Vypočtená šířka	0,245394	0,284807	0	0,334041	0,460021	0,791511	0,051894
Zahrnout do výsledků	☑	☑	☐	☑	☑	☑	☐
Scherrer kontrola	V pořádku	V pořádku	CHYBA! b	V pořádku	V pořádku	V pořádku	CHYBA! b

Obr. 25 Výpočet šířky peaků

Výpočet stanovující šířku poloviny peaku nejdříve vyhledá polovinu vrcholu peaku. Zadané hodnoty omezují oblast vyhledávání bodů, pro které platí, že jsou zprava i zleva nejblíže umístění vrcholu peaku. Z každé strany jsou stanoveny dva body a) bod, který je nejblíže a je menší než polovina vrcholu a b) bod nejblíže a je vyšší než poloviny vrcholu. Mezi těmito body je vypočtena spojující přímka. Na této přímce je stanoven bod, který je v totožné výšce jako polovina vrcholu peaku. Šířka je pak určena jako rozdíl pravého a levého vypočteného bodu.

Tolerance ve výpočtu kontroluje, kolik bodů je na základě vstupních hodnot zahrnuto do výpočtu.

Počet výstupních parametrů kontroluje, zda se někde při výpočtu nevyskytuje větší množství dat, než je nezbytně nutné. Pokud je byť v jednom sloupci jeden údaj navíc, nebo chybí, je v tabulce vypsána chyba Přenastavit.

Umístění výsledků počítá, zda dosažené výsledky se svými parametry nachází v požadovaných mezích. U okrajových bodů přímky je kontrolováno, zda intenzita prvního bodu je menší než polovina vrcholu peaku, druhého naopak větší. To zleva i zprava. Obdobně je kontrolována i souřadnice X. Posledním kontrolovaným prvkem je vzdálenost X okrajových bodů přímky. Tato nesmí přesáhnout krok měření, tj. druhý bod musí být skutečně následujícím.

Kontrolu vypočtených parametrů lze provést i na samostatném listu, kde jsou uvedeny všechny potřebné hodnoty dosažené výpočtem.

V případě chyby lze pokračovat v manuálním výpočtu, kterému je věnován samostatný list. Zde je každému bodu přiřazeno celočíselné číslo, do výpočtu se pak zadají požadované informace. Tabulka obsahuje tyto sloupce:

1) Bod – přiřazené unikátní číslo
2) Osa X
3) Osa Y
4) Intenzita
5) Maxima
6) Maxima / 2
7) Číselné zobrazení intenzit

Velikost krystalitu dle Scherrera lze posléze vypočíst na samostatném listu. Na tomto listu je nutné vyplnit znovu některé parametry, jako v úvodu, jelikož list není s ostatními výpočty propojen. Díky tomu ho lze využívat samostatně, obdobně jako v programu X´Pert High Score.

10.6 Sumarizace výsledků

V posledním kroku již není potřeba nic zadávat. Jedná se pouze o sumarizační zprávu. Jsou zde zobrazeny graficky i číselně dosažené výsledky. V případě potřeby lze tuto oblast načíst a dále upravovat. Sumarizace obsahuje:

1) Název
2) Datum tavení
3) Čas tavení
4) Datum měření
5) Čas měření
6) Čas uplynulý mezi tavením a měřením
7) Procento amorfní fáze
8) Procento krystalické fáze
9) Podíl fáze I z prvních peaků
10) Podíl fáze I ze všech peaků

11) Hodnoty maxim

12) Pozice maxim

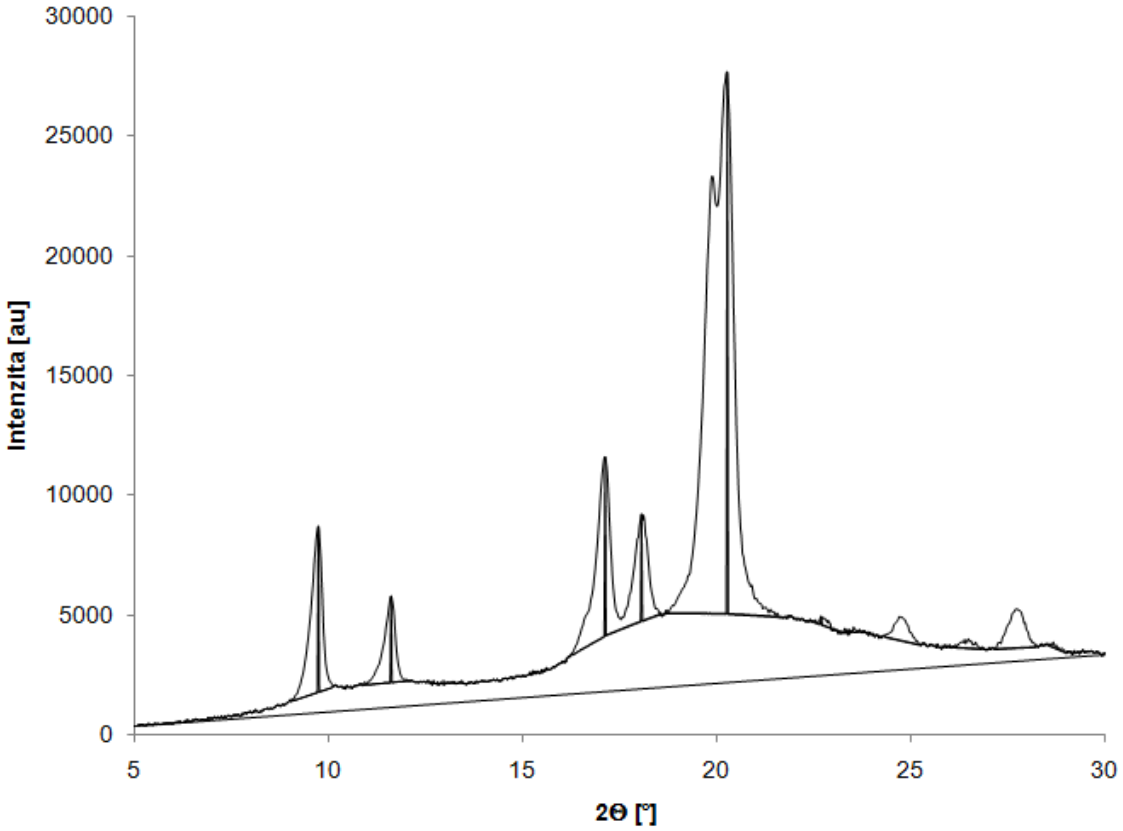
13) Šířka poloviny peaku

14) Šířka Scherrer

15) log času

16) Šířka – umístění středu (50% = střed, vychýlení může značit to, že je peak složen z více menších peaků)

17) Vstupní data a data potřebná k vytvoření grafů (při zkopírování do nového sešitu a pozdějším prohlížení dat, není potřeba pro zobrazení grafů data znovu načítat)



Obr. 26 Grafická sumarizace výsledků

11 SROVNÁNÍ DOSAHOVANÝCH VÝSLEDKŮ

Pro kontrolu navržené metodiky výpočtu byla tato porovnána s ručním vyhodnocením a softwarem X´Pert High Score. Software X´Pert High Score byl použit v těch částech výpočtu, kde by ruční metodika byla časově náročnější, nebo méně přesná.

Pro srovnání byl zvolen vzorek Vz 1_03. Porovnávanými částmi pak jsou:

1) Procento krystalické fáze
2) Podíl fáze I z prvních peaků
3) Šířka poloviny peaku v pozicích I_{110}, II_{200}
4) Velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice

11.1 Srovnání procenta amorfní fáze

K určení procenta krystalické fáze bylo jako druhého řešení využito softwaru X´Pert High Score, jenž umožňuje snadno a rychle nastavit amorfní oblast. Ruční metodika taktéž umožňuje určit množství amorfní fáze například pomocí:

1) Stanovení ploch planimetrem (přesné výsledky, avšak časově náročné)
2) Stanovení hmotnosti papírových výstřižků (amorfní fáze vystřižena a zvážena, porovnáno s celkovou váhou záznamu)
3) Výpočet amorfní fáze změřením výšek v pozicích peaků

Ve vytvořeném výpočtu je nastaveno zaokrouhlování výsledku amorfního podílu na jedno desetinné místo (lze přenastavit), software X´Pert High Score stanovuje výsledek na dvě desetinná místa.

U porovnávaných dat se rozdíl mezi metodikami pohybuje v řádu desetin procenta. Toto vede k závěru, že samotný algoritmus výpočtu amorfní fáze není chybný, výsledky jsou více ovlivnitelné zkušenostmi interesované osoby.

Tab. 13 Vz 1_03 srovnání výsledků amorfní fáze

Čas [h]	A_{Excel} [%]	$A_{X'Pert}$ [%]
0,9	62,5	62,32
24,2	59,9	59,79
48	59,8	59,70
72	59,5	59,55
96	56,8	56,92
192	51,0	51,16
216	49,3	49,10
240	49,0	48,83

11.2 Srovnání podílu fáze z peaků I_{110}, I_{200}

V této části byla pro srovnání použita ruční metodika. Tato je sice omezována použitým měřítkem tisku, avšak i přesto je dostatečně přesná a rychlá. Rozdíly výsledků mezi jednotlivými metodikami se opět liší v rámci desetiny procenta.

Tab. 14 Vz 1_03 srovnání výsledků amorfní fáze

Čas [h]	I_{Excel} [%]	$I_{Ručně}$ [%]
0,9	0	0
24,2	2	2
48	9,5	9,4
72	17,3	17,3
96	27,4	27,2
192	65,7	65,8
216	75,2	75,1

240	76,5	76,3

11.3 Šířka poloviny peaku v pozicích I_{110}, I_{200}

V této části výpočtu jsou díky rozlišitelnosti ruční metodiky při zvoleném měřítku značné odlišnosti. Lepších výsledků by bylo dosaženo v případě tisku na větší formát papíru, popřípadě kdyby byly jednotlivé peaky vytištěny na samostatné listy.

Tab. 15 Vz 1_03 srovnání šířky poloviny peaku v pozicích I_{110}, II_{200}

Čas [h]	$\Theta_{I200_Ručně}$ [°]	Θ_{I110_Excel} [°]	$\Theta_{I200_Ručně}$ [°]	Θ_{I110_Excel} [°]
0,9	0	0	0,3048	0,29686
24,2	0	0	0,3048	0,29776
48	0,3048	0,31687	0,3048	0,34349
72	0,3048	0,28729	0,3048	0,30224
96	0,3048	0,30401	0,3048	0,27463
192	0,3048	0,31050	0,3048	0,28867
216	0,3048	0,29385	0,3048	0,29731
240	0,3048	0,28463	0,3048	0,26345

11.4 Velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice pro peaky I_{110}, I_{200}

Posledním porovnávaným faktorem byla velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice. Dosažené výsledky byly kontrolovány se softwarem X´Pert High Score. Aby byly výsledky porovnatelné, byla za vstupní data považována ta, jenž byla získána vyhodnocením jednotlivých měřeních v programu Microsoft Office Excel.

Srovnáním výsledků lze konstatovat, že rozdíly mezi metodikami vznikly pouze díky tomu, že u softwaru X´Pert High Score je omezen počet vstupních desetinných míst. Tato skutečnost byla prokázána tím, že po zaokrouhlení vstupních dat i pro výpočet v software Microsoft Office Excel bylo dosaženo zcela shodných výsledků.

Odchylky mezi L_{110} a L_{200} jsou ovšem v rámci chyby měření, jelikož při zvoleném kroku měření ($2\Theta = 0{,}026°$) nelze tyto výsledky s určitostí odlišit.

Tab. 16 Vz 1_03 srovnání velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice

Čas [h]	$L_{110X'Pert}$ [Å]	$L_{110Excel}$ [Å]	$L_{200X'Pert}$ [Å]	$L_{200Excel}$ [Å]
0,9	-	-	436	437,6
24,2	-	-	434	435,4
48	393	393,7	349	348,5
72	461	461,1	425	425,0
96	420	420,5	496	498,4
192	407	406,5	456	458,2
216	423	444,3	436	436,6
240	466	468,4	536	535,8

12 VÝSLEDKY

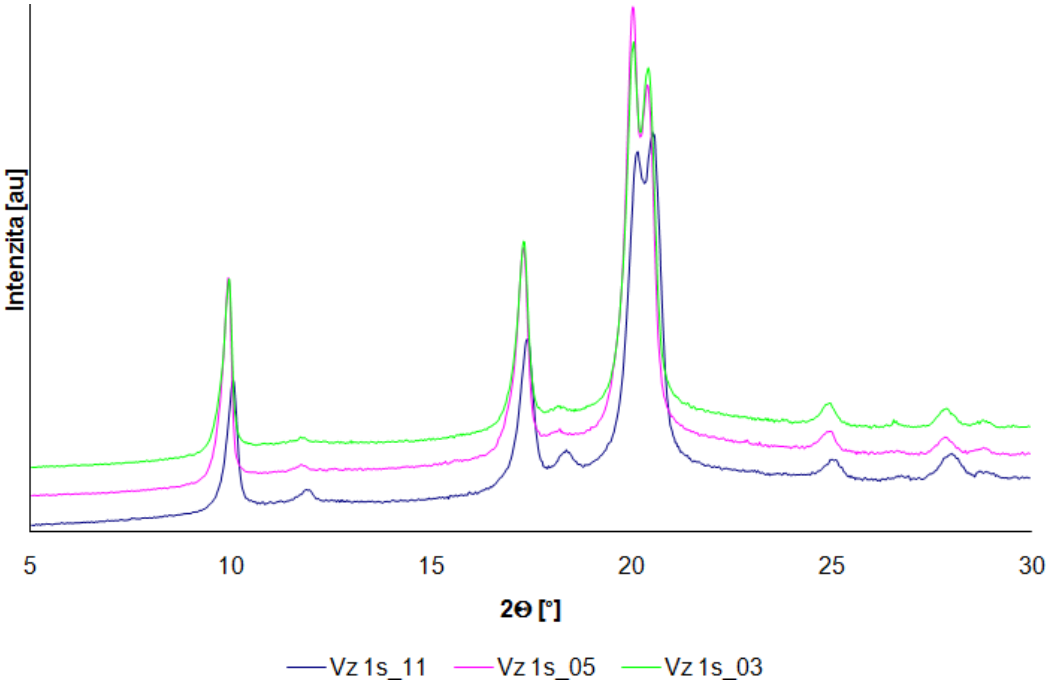
12.1 PB 0110M

Před samotným opětovným tavením starších vzorků byly tyto změřeny pomocí RTG difrakce. Ze získaných záznamů lze pozorovat, že ani po deseti letech (Vz 1s_03) nedošlo ke stoprocentní přeměně fáze II na fázi I.

Tab. 17 PB 0110M data získaná před druhým tavením

Vzorek	Vz 1s_11	Vz 1s_05	Vz 1s_03
Datum tavení	20. 7. 2011	8. 9. 2005	24. 11. 2003
Datum měření	9.9.2013	9.9.2013	9.9.2013
X [%]	58,5	55,4	56,7
A [%]	41,5	44,6	43,3
I [%]	92,1	97,3	97,3
I_c [%]	94,6	98	97,8
L_{110} [Å]	383,2	488	497,3
L_{200} [Å]	286,6	458,8	–

Porovnáním jednotlivých záznamů si lze povšimnout, že poloha jednotlivých peaků se v čase výrazně nemění. Nestabilní fáze II je nejvíce patrna u dvou let starého vzorku. Podíl krystalické fáze se u vzorků pohyboval od 55,4% do 58,5%. Množství fáze I bylo vypočteno na 92,1%, u vzorků Vz 1s_05 a Vz 1s_03 nabývala tato hodnota shodně 97,3%.



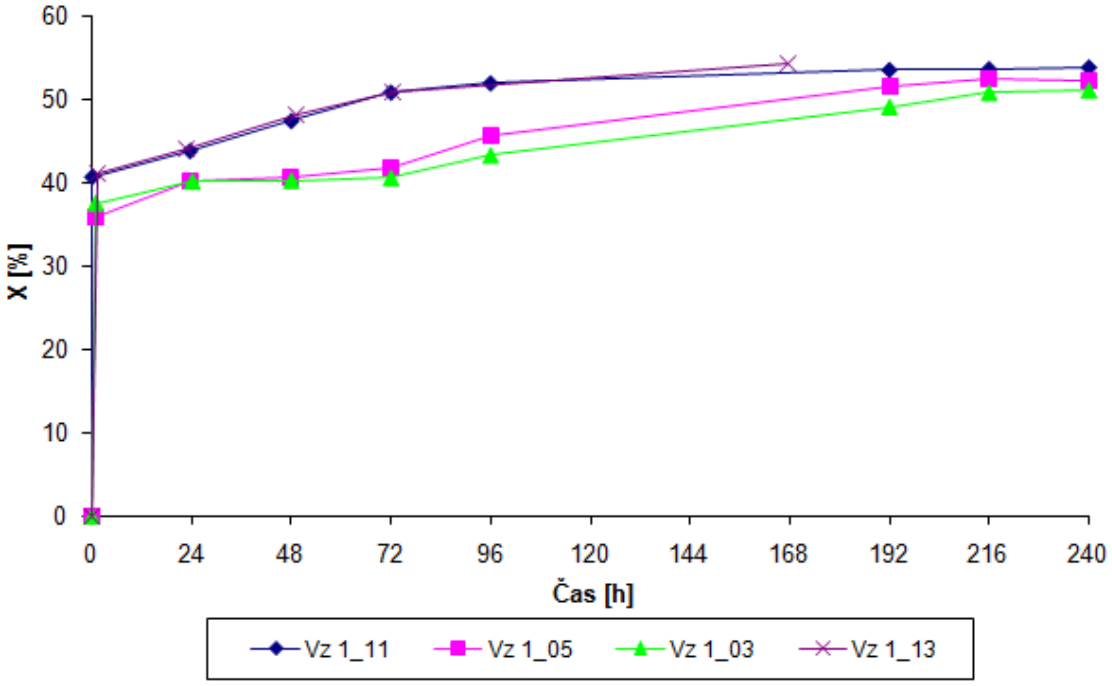
Obr. 27 Množství fáze II u PB 0110M před druhým tavením

Tab. 18 Vz 1_k naměřená data

	Čas [h]	X [%]	A [%]	I [%]	$t_{0,5}$ [h]	L_{110} [Å]	L_{200} [Å]
13	1,2	41,2	41,3	0	35,9	0	372,4
	22,9	44,0	44,9	28,1		519,3	416,9
	49,4	48,1	49,4	64,1		495,8	402,9
	72,8	51,0	53,1	80,6		534,8	427,1
	168	54,3	56,7	91,6		531,7	359,1
11	0,1	40,6	59,4	0	51,9		320,5
	23,6	43,7	56,3	13,9		407	329,7
	48	47,3	52,7	36,4		428,6	348,1
	72	50,7	49,3	56,9		360,9	323
	96	51,8	48,2	66,2		431,1	341,3
	192	53,4	46,6	75,9		393,6	305,9
	216	53,5	46,5	77,6		372,2	320,9
	240	53,7	46,3	79,3		426,2	

Tab. 19 Vz 1_k naměřená data (pokračování)

	Čas [h]	X [%]	A [%]	I [%]	$t_{0,5}$ [h]	L_{110} [Å]	L_{200} [Å]
05	0,8	35,9	64,1	0	90		502,4
	23,7	40,3	59,7	8,5		741,4	427,3
	48	40,6	59,4	16,4		826,9	494,2
	72	41,9	58,1	27,5		615,4	477,6
	96	45,6	54,4	40,7		532,6	435,8
	192	51,5	48,5	66,2		545	491,9
	216	52,5	47,5	74,4		509,2	483,4
	240	52,2	47,8	74,8		547,9	
03	0,9	37,5	62,5	0	123,1		437,6
	24,2	40,1	59,9	2			435,4
	48	40,2	59,8	9,5		393,7	348,5
	72	40,5	59,5	17,3		461,1	425
	96	43,2	56,8	27,4		420,5	498,4
	192	49	51	65,7		406,5	458,2
	216	50,7	49,3	75,2		444,3	436,6
	240	51	49	76,5		468,4	535,8



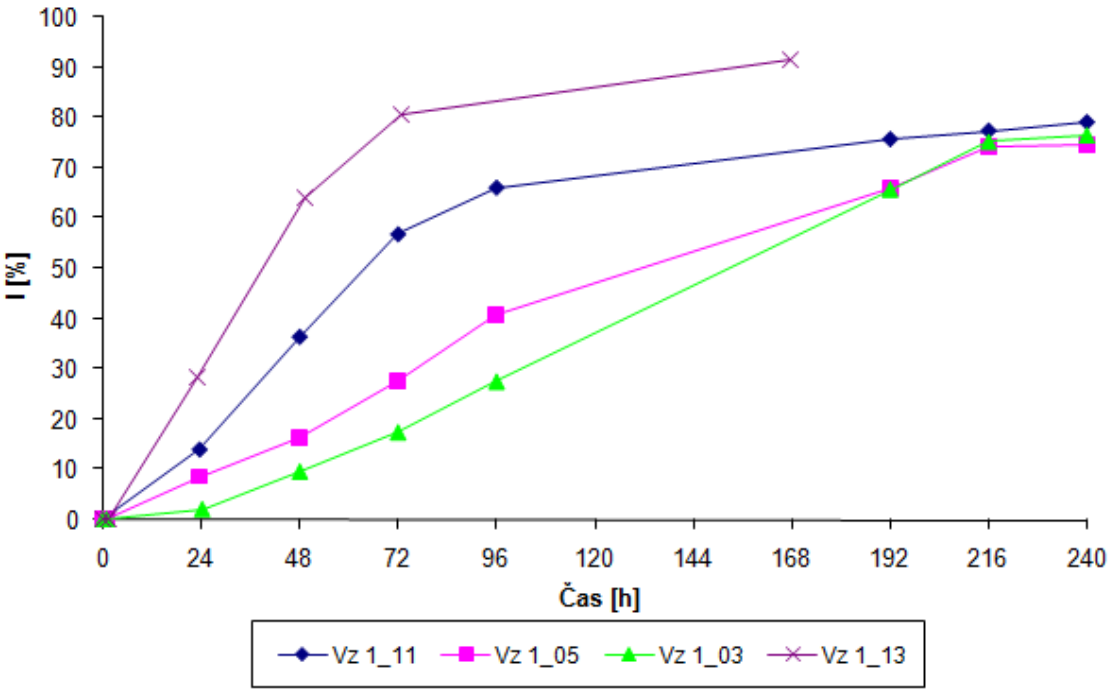
Obr. 28 Závislost množství krystalické fáze [%] na času [h] pro Vz 1_k

Měřením byl shledán u vzorků materiálu PB 0110M nárůst krystalického podílu. Nejvyššího krystalického podílu dosahují vzorky Vz 1_13 a Vz 1_11. Nejnižšího naopak nejstarší vzorek Vz 1_03. Rozdíl krystalické fáze mezi maximální a minimální hodnotou dosaženou 10 dní od roztavení je však pouze 2,7% (rozdíl je počítán mezi vzorky Vz 1_11 a Vz 1_03, jelikož pro Vz 1_13 nebylo měření provedeno).

Tab. 20 PB 0110M Srovnání množství fáze na čase

Vzorek	Vz 1_13	Vz 1_11	Vz 1_05	Vz 1_03
$t_{0,5}$ [h]	35,9	51,9	90,0	123,1

Při porovnání přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I je patrno, že nejrychlejšího poločasu je dosaženo u vzorku Vz 1_13, nejpomalejšího naopak u vzorku Vz 1_03 (cca 4x vyšší hodnota). I když nebylo provedeno měření pro Vz 1_13, lze předpokládat, že tento vzorek by na konci měření dosahoval výrazně vyššího podílu fáze I.



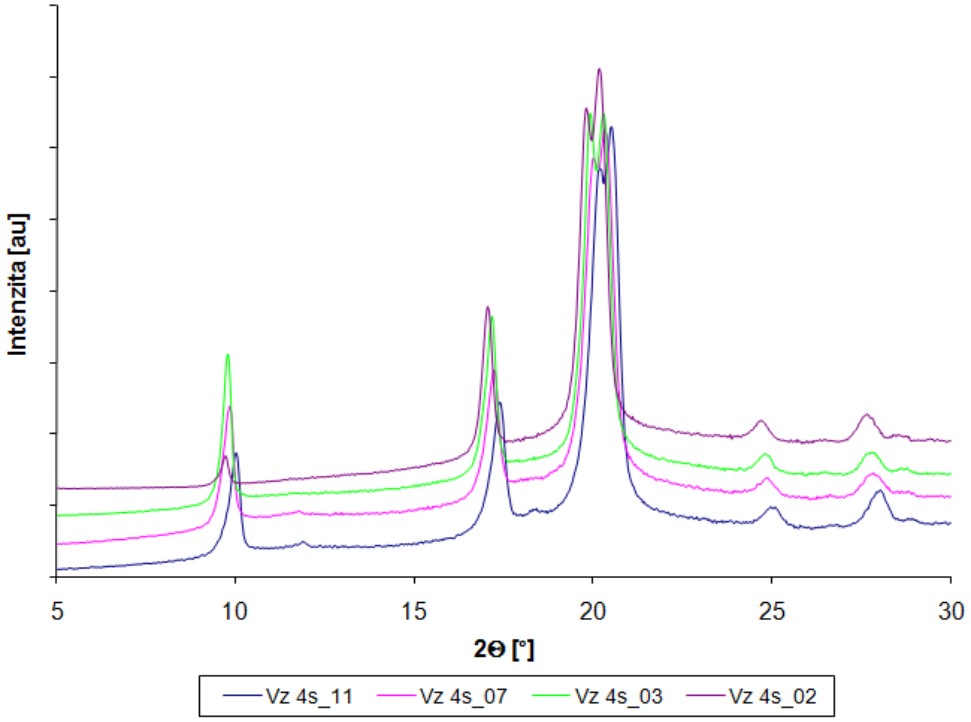
Obr. 29 Závislost množství fáze I [%] na čase [h] pro Vz 1_k

12.2 PB 0400M

Vzorek PB 0400M dosahuje porovnání s PB 0110M vyššího podílu fáze I (Vz i_03). Podíl krystalické fáze se pohybuje v rozsahu od 51,2% do 62,9%.

Tab. 21 PB 0400M data získaná před druhým tavením

Vzorek	Vz 4s_11	Vz 4s_07	Vz 4s_03	Vz 4s_02
Datum tavení	20. 7. 2011	19. 7. 2007	30. 1. 2003	30. 1. 2002
Datum měření	9.9.2013	9.9.2013	9.9.2013	9.9.2013
X [%]	62,9	51,2	55,1	57,0
A [%]	37,1	48,8	44,9	43,0
I [%]	94,4	97,9	100	100
I_c [%]	97,5	98,6	99,6	99,3
L_{110} [Å]	320,8	303,2	440,8	568,0

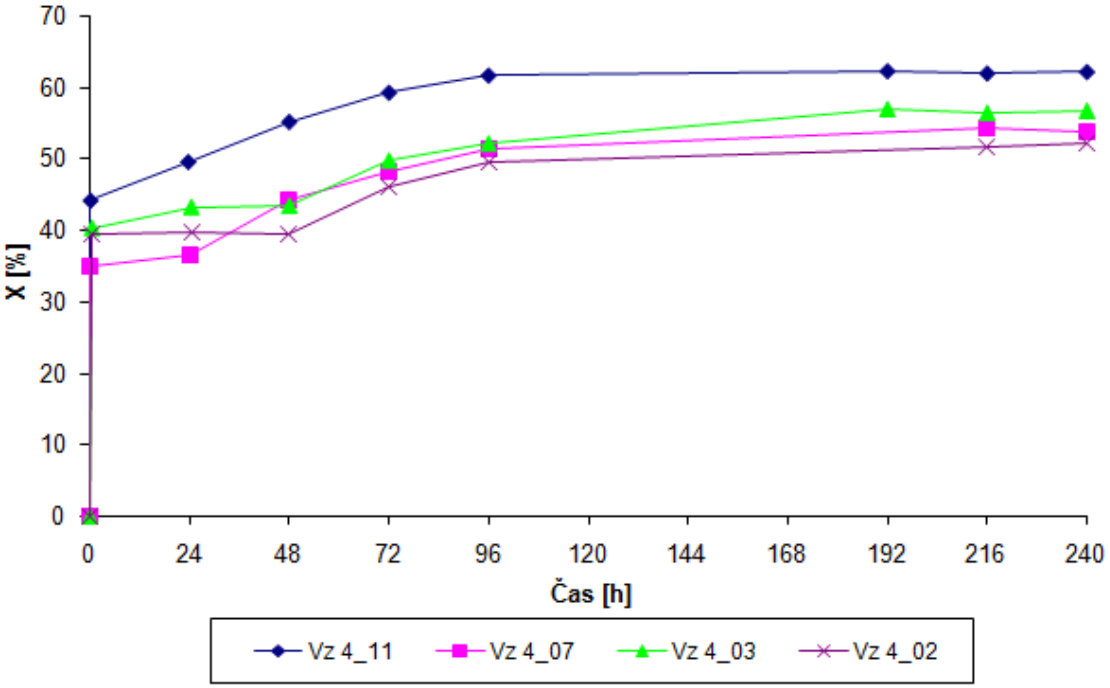


Obr. 30 Množství fáze II u PB 0400M pro Vz 4s_k

Tab. 22 Vz 4_k naměřená data

	Čas [h]	X [%]	A [%]	I [%]	$t_{0,5}$ [h]	L_{110} [Å]	L_{200} [Å]
11	0,2	44,2	55,8	2,2	18		452,3
	23,7	49,6	50,4	65,4		525,5	262,2
	48	55,2	44,8	77,5		538,3	320,4
	72	59,3	40,7	84,2		510,9	367,8
	96	61,7	38,3	88		457,9	386,6
	192	62,3	37,7	91,8		551,6	399
	216	62	38	92,2		542	427,7
	240	62,2	37,8	92,8		519,6	
07	0,2	35	65	0	46,1		439
	24	36,6	63,4	22,4		539,9	426,1
	48	44,3	55,7	52,3		514,3	382,7
	72	48,2	51,8	73,5		496,9	388,2

07	Čas [h]	X [%]	A [%]	I [%]		L_{110} [Å]	L_{200} [Å]
	96	51,3	48,7	84,2		469,6	360,4
	216	54,3	45,7	92		471,3	401,6
	240	53,9	46,1	92,3		480,3	
03	0,5	40,4	59,6	0	54,9		728,9
	24,4	43,3	56,7	20,9		836,7	509,9
	48	43,5	56,5	41,9		542,4	423,5
	72	49,8	50,2	70		597,2	399
	96	52,2	47,8	74,1		662,5	488,7
	192	57	43	93,7		483,3	495,1
	216	56,5	43,5	94		532,8	517
	240	56,8	43,2	94,1		595,7	
02	0,6	39,4	60,6	0	65,9		458,9
	24,7	39,6	60,4	18,5		667	365,2
	48	39,4	60,6	32,7		548,9	392,6
	72	46	54	55,9		398,6	328,8
	96	49,4	50,6	73,4		520,7	484,8
	216	51,5	48,5	93,9		633,3	
	240	52	48	94		370	



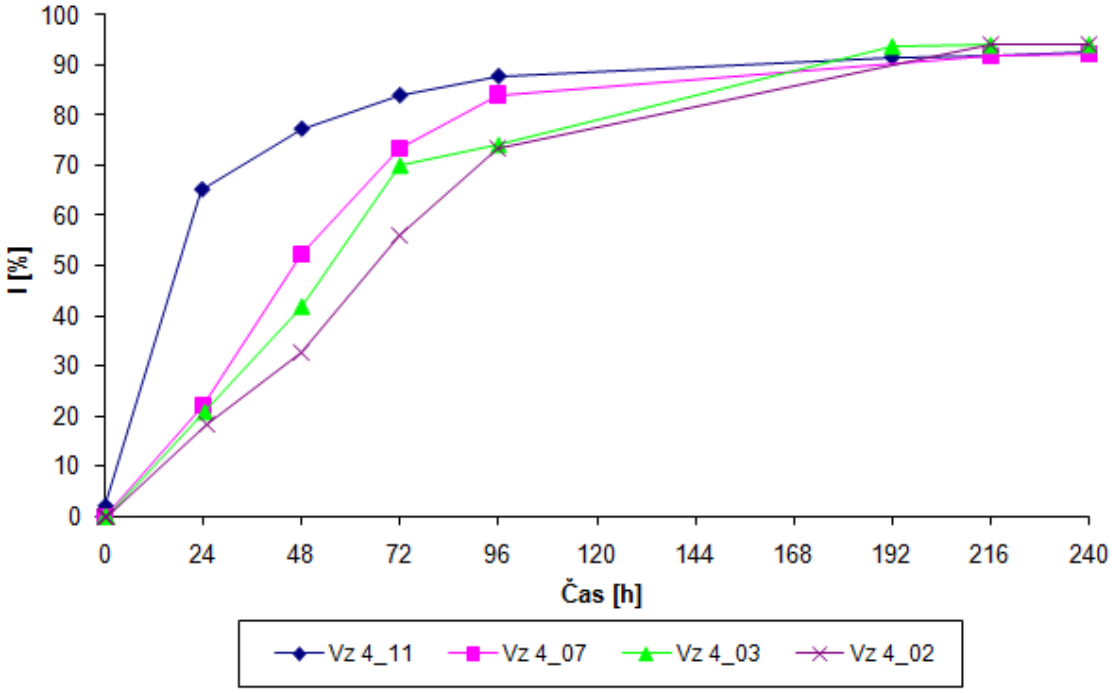
Obr. 31 Závislost množství krystalické fáze [%] na času [h] pro Vz 4_k

U vzorků Vz 4_k připravených z materiálu PB 0400M byl pozorován nárůst krystalické fáze s časem. Nejvyššího krystalického podílu bylo dosaženo u vzorku Vz 4_11 (62,2%). Naopak nejnižší podíl byl naměřen u vzorku z roku Vz 4_02 (52%).

Tab. 23 PB 0400M Srovnání množství fáze na čase

Vzorek	Vz 4_11	Vz 4_07	Vz 4_03	Vz 4_02
$t_{0,5}$ [h]	18,0	46,1	54,9	65,9

Obdobná situace nastává i při srovnání množství fáze I v závislosti na čase. Nejrychlejšího přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I bylo dosaženo u vzorku Vz 4_11. V čase posledního měření (10 dnů) však byl u všech vzorků pozorován podobný podíl fáze I.



Obr. 32 Závislost množství fáze I [%] na čase [h] pro Vz 4_k

ZÁVĚR

V diplomové práci byl sledován vliv uplynulého času (v rámci několika let) mezi opětovným tavením a krystalizací isotaktického polybutenu – 1. Hlavním hodnotícím kritériem byl brán poločas přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

Pro materiál PB 0110M byly použity vzorky staré 2, 8 a 10 let. Tyto byly porovnávány s novým vzorkem i mezi s sebou. Pro materiál PB 0400M byly měřeny vzorky staré 2, 6, 10 a 11 let. Při měření referenčního vzorku nového bylo použito jiné nastavení měřícího přístroje, a z tohoto důvodu tato naměřená data nebyla dále zpracovávána ani porovnávána (nebyly by dodrženy stejné podmínky měření).

Před opětovným tavením starých vzorků byly tyto změřeny RTG difrakcí. Z vyhodnocených záznamů je patrné, že ani po deseti letech nedošlo u materiálu PB 0110M ke stoprocentnímu přechodu fáze II na fázi I.

Po opětovném roztavení a ochlazení na pokojovou teplotu všech vzorků bylo pozorováno, že u obou materiálů byl stoupající poločas přechodu fáze II na fázi I se vzrůstajícím stářím vzorku. Tento rozdíl byl až několikanásobný (u PB 0110M pro nový vzorek hodnota 35,9 hodiny, pro 10 let starý již 123,1 hodiny).

Vlivem času při pokojové teplotě docházelo k výrazným strukturním změnám. Efekt zpomalení poločasu přechodu by mohla způsobit klesající pohyblivost řetězce se vzrůstajícím stářím vzorku. Bylo by zajímavé sledovat, zda se tyto strukturní změny projeví i v jiných vlastnostech iPB – 1 (např. mechanické). Tato zkoumání by mohla být tématy pro budoucí práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie. 2*. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s.

[2] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů Díl 2. Morfologie polymerů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0

[3] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie 1*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, 106 s.

[4] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů.* 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.

[5] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie* 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko- technologická v Praze, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3.

[6] HOLZMÜLER, Werner a Kurt ALTENBURG. *Fyzika polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966.

[7] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití.* 2. přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7

[8] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, 44, 377 – 396. ISSN 0022-2348.

[9] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2004, 43(5), 1095 – 1114. ISSN 0022-2348.

[10] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Structure and Morfology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2007, 43(1), 195 – 205. ISSN 0022-2348.

[11] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, 44(3), 377 – 396. ISSN 0022-2348.

[12] Polybutene-1: *High Performance Polyolefin for Plumbing Applications*. [online]. Dostupné z: http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/pres-dubai2002.pdf

[13] Basell Polyolefins: Polybutene-1 [online]. Dostupné z: http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx

[14] Polybutene-1 PB 0110M [online]. Dostupné z: https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000646f3c14RCRD

[15] *Polybutene-1 DP 0400M* [online]. Dostupné z: https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=d2f4701d240bb310VgnVCM1000004d41a8c0RCRD

[16] *Difrakce záření*. [online]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/ach/crystchem/Diffraction.pdf

[17] *Rentgenová difraktometrie*. [online]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/7_RTG.pdf

[18] *Basic sof X- ray Diffraction* [online]. Dostupné z: http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf

[19] *X- ray Diffraction (XRD)* [online]. Dostupné z: http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf

[20] *Historie Polybutenu – 1* [online]. Dostupné z: http://www.pbpsa.com/en/history

[21] *Stárnutí polymerů* [online]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt

[22] *Stárnutí polymerů* [online]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/files/kkm_koroze_plastu.pdf

[23] *Polymery* [online]. Dostupné z:

http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf

[24] KUTZ, Mayer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2011, xvi, 644 s. ISBN 978-1-4377-3514-7.

[25] *Přehled elektromagnetického záření* [online]. Dostupné z: http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=109

[26] *Rentgenový difraktometr X´Pert PRO (Nizozemí)* [online]. Dostupné z: http://swes.cals.arizona.edu/CEPM/cepm_instrumentation.html

[27] *Polybutene-1 : pipe extrusion guide*. Bassel publication, provided by commercial representation, 2005.

[28] MARIGO, A., C. MAREGA, G. CECCHIN, G. COLLINA a G. FERRARA. *European Polymer Journal*. 2000, 36, 131 - 136. ISSN: 0014-3057.

[29] *Představení polybutenu - 1* [online]. Dostupné z: http://www.flexalen-sudik.cz/dokumenty/katalogy/Predstaveni%20Flexalenu%288.7.13%29.pdf

[30] HLUCHÝ, M. a KOLOUCH, J., *Strojírenská technologie 1 – 1. díl*, Praha: Scientia, 2002. ISBN 80-7183-262-6

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Konfigurace řetězců [a) hlava – pata; b) hlava – hlava, pata – pata)] [1] 6
Obr. 2 Isotaktická a syndiotaktická konfigurace [1] 6
Obr. 3 Závislost vlastností amorfních polymerů na teplotě [1] 7
Obr. 4 Kinetika krystalizace [1] 9
Obr. 5 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [1] 13
Obr. 6 Polybuten – 1 (Strukturní vzorec) 16
Obr. 7 Vzájemné vztahy jednotlivých fází polybutenu – 1 [11] 18
Obr. 8 Porovnání polyolefinů (tahová zkouška) [27] 18
Obr. 9 Zdroj RTG záření [17] 21
Obr. 10 Braggova rovnice [16] 23
Obr. 11 Rentgenový difraktometr X´Pert PRO (Nizozemí) [26] 29
Obr. 12 Zrcadlení dat podle osy Y 31
Obr. 13 Volba výpočtové křivky 33
Obr. 14 Odstranění pozadí 34
Obr. 15 Data pře úpravou 36
Obr. 16 Data po úpravě 36
Obr. 17 Režim určení amorfní fáze 39
Obr. 18 Manuální režim určení amorfní fáze 40
Obr. 19 Amorfní oblast pro první krok 41
Obr. 20 Amorfní oblast pro druhý krok 42
Obr. 21 Amorfní oblast pro třetí krok 43
Obr. 22 Amorfní oblast pro čtvrtý krok 43
Obr. 23 Výsledná amorfní oblast 44
Obr. 24 Určení amorfní fáze souřadnicemi bodů (odstraněno pozadí) 45
Obr. 25 Výpočet šířky peaků 49
Obr. 26 Grafická sumarizace výsledků 51
Obr. 27 Množství fáze II u PB 0110M před druhým tavením 57
Obr. 28 Závislost množství krystalické fáze [%] na času [h] pro Vz 1_k 59
Obr. 29 Závislost množství fáze I [%] na čase [h] pro Vz 1_k 60
Obr. 30 Množství fáze II u PB 0400M pro Vz 4s_k 61
Obr. 31 Závislost množství krystalické fáze [%] na času [h] pro Vz 4_k 63

Obr. 32 Závislost množství fáze I [%] na čase [h] pro Vz 4_k 64

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Vlastnosti a charakteristika polymeru [1] *10*

Tab. 2 Vybrané vlastnosti polymerů [30] *10*

Tab. 3 Požadavky na životnost polyolefinů [21] *12*

Tab. 4 Historie polybutenu - 1 [20] *15*

Tab. 5 Chemická odolnost polybutenu - 1 [24] *16*

Tab. 6 Krystalické struktury polybutenu - 1 [24] *17*

Tab. 7 Typy záření a jejich vlastnosti [25] *20*

Tab. 8 Historie RTG [17] *20*

Tab. 9 Označení vzorků v diplomové práci *26*

Tab. 10 Vlastnosti PB 0110M [14] *27*

Tab. 11 Vlastnosti PB 0400M [15] *27*

Tab. 12 Konstanta f pro automatické stanovení přímky oddělující pozadí *35*

Tab. 13 Vz 1_03 srovnání výsledků amorfní fáze *53*

Tab. 14 Vz 1_03 srovnání výsledků amorfní fáze *53*

Tab. 15 Vz 1_03 srovnání šířky poloviny peaku v pozicích I_{110}, II_{200} *54*

Tab. 16 Vz 1_03 srovnání velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice *55*

Tab. 17 PB 0110M data získaná před druhým tavením *56*

Tab. 18 Vz 1_k naměřená data *57*

Tab. 19 Vz 1_k naměřená data (pokračování) *58*

Tab. 20 PB 0110M Srovnání množství fáze na čase *59*

Tab. 21 PB 0400M data získaná před druhým tavením *60*

Tab. 22 Vz 4_k naměřená data *61*

Tab. 23 PB 0400M Srovnání množství fáze na čase *63*