

Studium vlivu rychlosti dloužení a fázové transformace poly-1-butenů

Bc. Ladislav Šimoník

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ladislav Šimoník**
Osobní číslo: **T15394**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Studium vlivu rychlosti dloužení a fázové transformace poly-1-butenů**

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na téma dloužení, poly-1-buten, fázová transformace
2. Příprava vzorků vstříkáním homopolymerů a kopolymerů poly-1-butenu
3. Definice vlivu rychlosti dloužení na mechanické vlastnosti testovaných vzorků
4. Hodnocení struktury pomocí XRD
5. Vyhodnocení a diskuze výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Campo, E. Alfredo. (2006). Complete Part Design Handbook – For Injection Molding of Thermoplastics. Hanser Publishers.
2. Ward, I.M. and Hadley, D.W., An Introduction to the Mechanical Properties of Polymers, Wiley (1993)
3. Kalay, G.; Kalay, C. R. Structure and Physical Property Relationships in Processed Polybutene-1. Journal of Applied Polymer Science 2003, Vol. 88, pp. 814–824.
4. White, J. L., Choi, D. D. Polyolefins Processing, Structure development and properties. The university of Akron, 2005. 255s. ISBN 1-56990-369-7.
5. Sperling, L. H. Introduction to PHYSICAL POLYMER SCIENCE. čtvrté vydání. Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania. 2006. ISBN-13 978-0-471-70606-9.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2017**

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ŠIMONÍK LADISLAV

Obor: CHTM-1P

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 2.5.2017



.....

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 díla:

(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

V teoretické části diplomové práce je shrnuta výroba izotaktického poly-1-butenu, jeho vlastnosti, struktura, zpracování a aplikace. Ze zpracovatelských procesů je blíže představeno vytlačování, vyfukování a především vstřikování, protože toto zpracování bylo použito pro přípravu zkušebních vzorků. Dále je v teoretické části popsáno dloužení materiálů a zkoušení materiálů, především tahová zkouška a rentgenografie.

V experimentální části je popisováno, jaký má vliv rychlost dloužení a podíl krystalické fáze I na vlastnosti zkoumaných materiálů, navíc v závislosti na době odležení. Sledovanými parametry byly napětí při 10% prodloužení, E-modul, pevnost při přetržení a prodloužení při přetržení.

Klíčová slova: poly-1-buten, vstřikování, dloužení, rentgenografie, morfologie

ABSTRACT

The theoretical part of the diploma thesis summarizes the production of isotactic poly-1-butene, its properties, structure, processing and application. The introduced manufacturing processes are extrusion, blowing and mainly injection molding. Injection molding is further illustrated due to the fact that this process was used for preparation of testing samples. The theoretical part describes material elongation and material testing with focus on the tensile test and X-ray.

The experimental part describes how the influence of elongation speed with rate of crystalline phase I affects the properties of the examined materials in dependence on time of maturing. The monitored parameters were tension at 10% elongation, E-modulus, breaking strength and elongation at break.

Keywords: poly-1-butene, injection molding, drawing, radiography, morphology

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Lubomírovi Beníčkoví, Ph.D., za odborné vedení, poskytnuté rady a připomínky k této práci. Rovněž za rychlou a pravidelnou komunikaci, která mi umožňovala průběžnou aktualizaci a doplňování informací do diplomové práce.

Chtěl bych také poděkovat mé rodině za podporu, především své manželce, která pro mě vytvářela prostředí umožňující tvorbu této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLY-1-BUTEN	12
1.1 VÝROBA IZOTAKTICKÉHO PB-1	12
1.2 VLASTNOSTI PB-1	13
1.3 STRUKTURA PB-1	14
1.4 ZPRACOVÁNÍ PB-1	17
1.4.1 Vytlačování	17
1.4.2 Vyfukování.....	17
1.4.3 Vstřikování (vstřikovací lisování).....	18
1.5 APLIKACE PB-1.....	20
2 DLOUŽENÍ MATERIÁLŮ	22
3 ZKOUŠKY MATERIÁLŮ	24
3.1 TAHOVÁ ZKOUŠKA	24
3.2 RENTGENOGRAFIE.....	28
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
4 CÍL PRÁCE	31
5 TESTOVANÉ MATERIÁLY	32
5.1 DP 0401M	32
5.2 PB 0110M.....	32
5.3 PB 8340M.....	32
5.4 PB 8640M.....	32
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ	34
6.1 VSTŘIKOVÁNÍ VZORKŮ	34
6.2 KONDICIONOVÁNÍ VZORKŮ	36
7 VYHODNOCENÍ RENTGENOGRAFIE	37
7.1 METODA VYHODNOCENÍ	37
7.2 VÝSLEDKY VYHODNOCENÍ RENTGENOGRAFIE.....	39
8 TAHOVÉ ZKOUŠKY	42
8.1 DP 0401M	43
8.2 PB 0110M.....	49
8.3 PB 8340M.....	55
8.4 PB 8640M.....	61
8.5 SROVNÁNÍ NAMĚŘENÝCH A DEKLAROVANÝCH HODNOT	67
8.6 DIFERENCE E-MODULŮ	68
8.7 DIFERENCE PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ	69
9 MORFOLOGIE	70
ZÁVĚR	72
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	77

SEZNAM OBRÁZKŮ	78
SEZNAM TABULEK.....	79
SEZNAM GRAFŮ	80

ÚVOD

Používání polymerních látek je každodenní a nedílnou součástí celého lidstva. Z počátku se jednalo převážně o přírodní polymery, ale s objevem ropy se naskytla další příležitost k získání nových syntetických polymerů, které v mnohých směrech překonaly polymery přírodní. Ovšem k získání potřebných látek z ropy, bylo zapotřebí složitějších výrobních zařízení a postupů. Rovněž, ke zpracování získaných produktů se musely vyvinout nové technologie a tak vznikl celý nový průmysl.

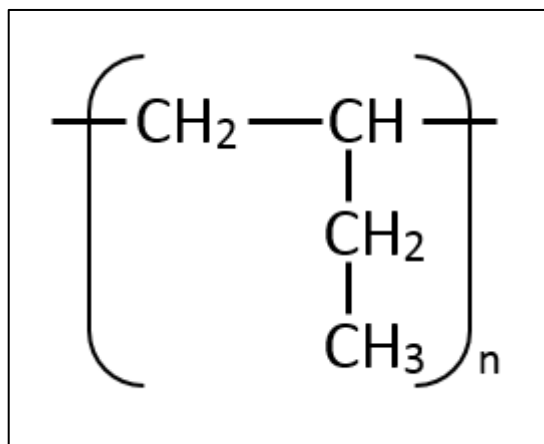
Dnešní polymery se rozdělují do několika skupin, dle jejich použití, dostupnosti, odolnosti, a tak podobně. Jednoduché rozdělení je například na komoditní (spotřební), konstrukční a speciální polymery. Komoditní polymery jsou nejrozšířenější skupinou díky dostatečným vlastnostem a cenovou dostupností. Do této skupiny patří mimo jiné polyolefiny, které jsou nedílnou součástí našich denních potřeb. Kromě automobilového průmyslu, kde se polymery používají ve velkém objemu, se z nich vyrábí obalový materiál, kuchyňské potřeby, podlahové a střešní krytiny, potrubní systémy a mnoho dalších.

Poměrně mladým polymerem ze skupiny polyolefinů je poly-1-buten, který se v poslední době využívá čím dál více. Asi nejčastějším výrobkem z tohoto materiálu jsou potrubní systémy pro horkou a studenou vodu. Tento materiál vykazuje odlišné chování v různých stádiích transformace krystalických fází, která trvá několik dnů až týdnů. Tato transformace má významný vliv na mechanicko-fyzikální vlastnosti, a proto je důležité podrobněji tento děj zkoumat.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLY-1-BUTEN

Poly-1-buten (PB-1) je termoplast patřící do velké skupiny polyolefinů, jehož strukturní vzorec je znázorněn na Obr. 1. Je to stereoregulární polymer, podobně, jako polypropylen (PP) může být izotaktický, syndiotaktický a ataktický. PB-1 má vysokou rázovou i vrubovou houževnatost a i při nízkých tloušťkách stěny má poměrně vysoký modul. Velmi dobře odolává korozi pod napětím a krípu. Ovšem důsledkem terciálního uhlíku je velmi citlivý na oxidaci. Nejčastěji se zpracovává vstřikováním, vytačováním a vyfukováním, přičemž portfolio výrobků je široké, například (např.) trubky, tenkostěnné fólie, pytle. [1]



Obr. 1. Strukturní vzorec PB-1

1.1 Výroba izotaktického PB-1

Historie výroby izotaktického PB-1 sahá do druhé poloviny 20. století. K první syntetizaci došlo v roce 1954 a jeho průmyslová výroba začala v Německu roku 1960. Pro jeho vlastnosti došlo k rychlému rozšíření jeho výroby z Evropy do USA a dalších zemí světa. [2, 3]

Výroba izotaktického PB-1 probíhá v roztoku monomeru, případně v plynné fázi. Jde tedy o radikálovou polymeraci iontovou, nebo komplexně koordinační blokovou či srážecí polymeraci monomeru butenu-1, za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. [1, 4]

Ziegler-Nattovy katalyzátory jsou organokovové sloučeniny některých z kovů I–III skupiny z periodické soustavy prvků. Např. sloučenina hliníku s přechodovými kovy IV, V, VI a VIII skupiny periodické soustavy prvků, jako jsou halogenidy, soli organických kyselin, acetyla-

cetonátu vanadu a tak dále (atd.). Obecně Ziegler-Nattovi katalyzátory umožňují výrobu polymerů za nízkého tlaku, což zjednodušuje jejich výrobu s dosažením požadovaných vlastností těchto polymerů. [5, 6]

Samotná polymerace PB-1 probíhá ve fluidních, nebo kontinuálně míchaných reaktorech při teplotách v rozmezí 80 °C až 95 °C. V případě, že je izotaktický PB-1 získáván s plynné fáze je nutné udržovat tlak této fáze v rozmezí 3 MPa až 3,5 MPa. To se daří poměrně jednoduše regulovat díky odpařující se části monomeru. V případě přípravy izotaktického PB-1 srážecí polymerací musí být tlak dostatečně velký na to, aby byl monomer neustále v kapalně formě. [4]

1.2 Vlastnosti PB-1

PB-1 má poměrně vysokou molekulovou hmotnost (M_w), která se pohybuje v rozmezí M_w 770 000–3 000 000. Díky vysoké M_w a krystalické fázi, která mnohdy dosahuje až 55ti % dobře odolává křípu a případnému vzniku trhlin. V Tabulce 1. jsou vypsané typické vlastnosti izotaktického PB-1 ve formě I a formě II. [4, 7]

Tabulka 1. *Vlastnosti izotaktického PB-1 [1]*

Vlastnost	Forma	
	I	II
Teplota tání	~ 135 °C	~ 124 °C
Hustota	0,915 g/cm ³	0,89 g/cm ³
Modul pružnosti	200–500 MPa	
Teplota skelného přechodu	-16 °C	
Mez pevnosti	10–75 MPa	

Mezi dobré mechanické vlastnosti např. patří zachování pružnosti při nízkých teplotách, rozměrová stálost, vysoká rázová pevnost, odolnost vůči oděru, dlouhá životnost.

Jeho chemická odolnost vůči různým typům chemikálií je vyznačena v Tabulce 2. Chemická odolnost klesá se vzrůstající teplotou. [8, 9]

Tabulka 2. Chemická odolnost izotaktického PB-1 [9]

Druh chemikálie (rozpouštědla)	Odolnost (nerozpustnost)
Alkoholy	Dobrá
Kyseliny	
Mastné uhlovodíky	
Aromatické uhlovodíky	Špatná
Maziva a oleje	
Benzen	Velmi dobře rozpustný
Chloroform	
Toulen	

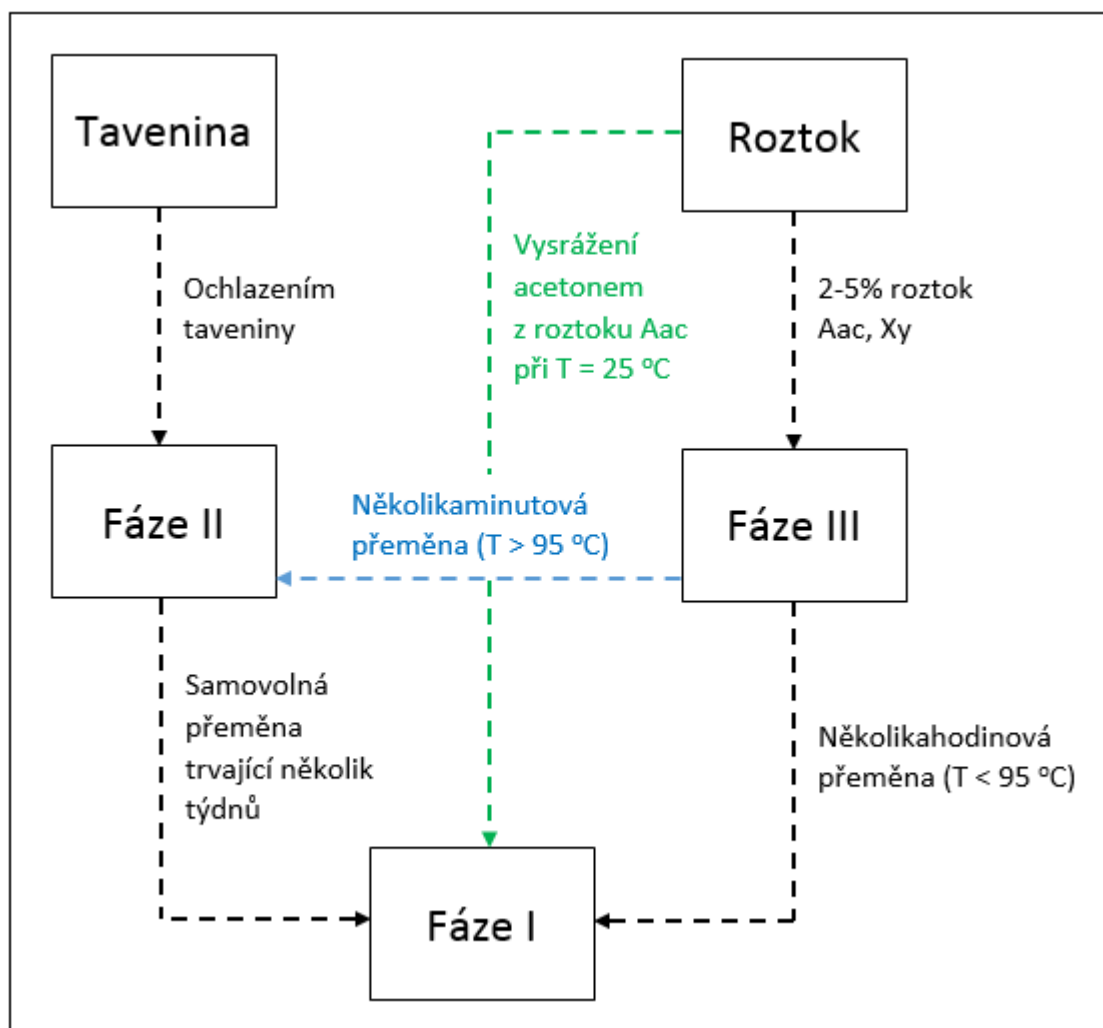
1.3 Struktura PB-1

Obecně polymorfní materiály krystalizují do různých krystalických struktur, přičemž se nezmění jejich chemické složení. Různá krystalizace má za následek odlišné vlastnosti (např. chemické, mechanické, optické) jednotlivých polymerů. Vznik různých struktur (forem) je ovlivněn podmínkami, jako teplota a tlak, které vstupují do procesu zpracování. Krystalická struktura neboli morfologie zahrnuje stupeň krystalinity, tvar, velikost a orientaci samotných krystalů. Krystalickou strukturu lze jednoduše pozorovat optickou mikroskopií. Dle podmínek za jakých probíhá krystalizace, vznikají lamelární, fibrilární a dendrické struktury. Krystalické struktury se objevují i v amorfních oblastech vlivem změny hustoty v dané oblasti. Co se týká izotaktického PB-1, tak ten má schopnost krystalizovat lamelárně ve čtyřech formách, jak je znázorněno v Tabulce 3. [1, 10, 11]

Tabulka 3. Forma a krystalická struktura izotaktického PB-1 [1, 10]

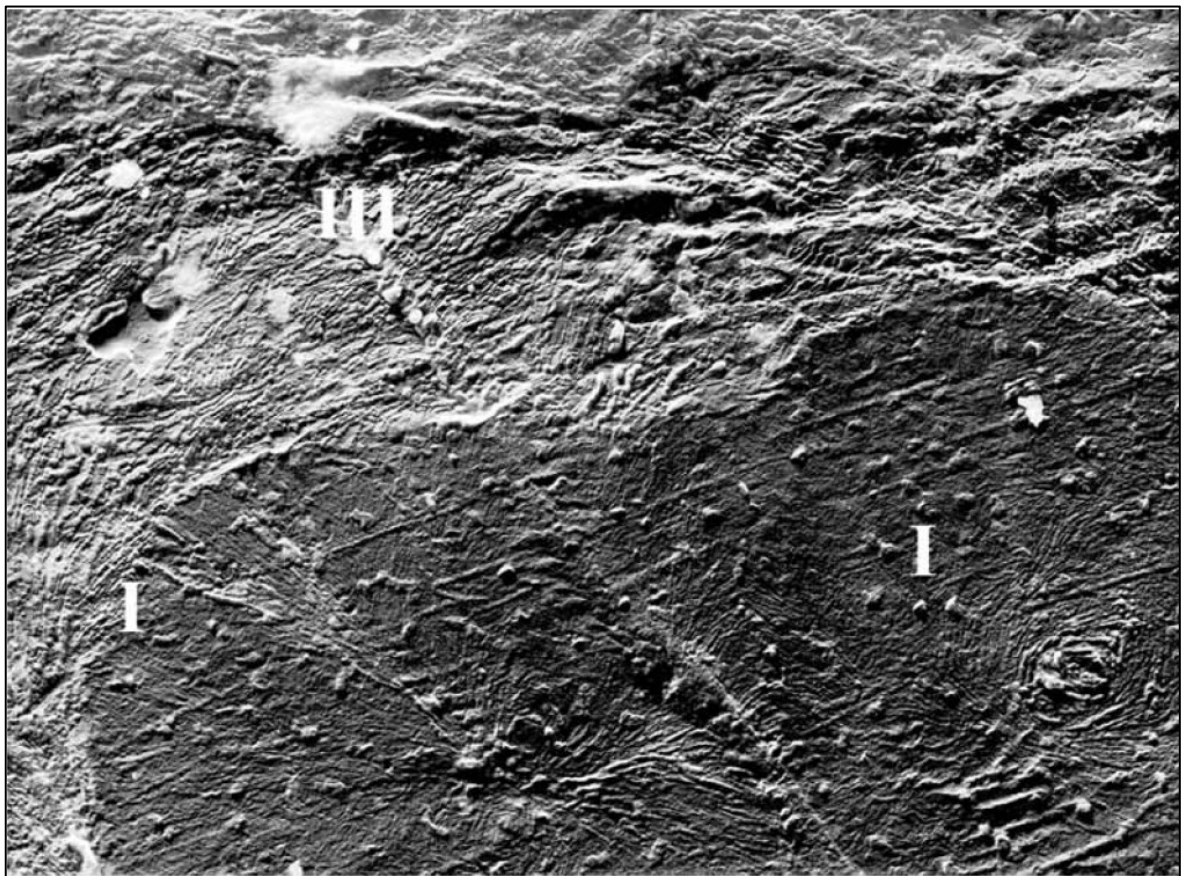
Forma	Krystalická mřížka	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]	Stabilita
I	Rombohedrální	121–130	0,915	Stabilní
I'	Hexagonální	95–100	–	Stabilní
II	Tetragonální	100–120	0,9	Nestabilní
III	Ortorombická	96	0,897	Nestabilní

Na Obr. 2 je znázorněn přechod forem (fází) z taveniny a z roztoku. Asi nejdůležitější a nejužitečnější je přechod z fáze II do fáze I. V případě, že pracujeme s taveninou, tak prakticky okamžitě po ochlazení této taveniny dostáváme fázi II. Tato fáze je nestabilní, jde o tetragonální krystalickou mřížku. Při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku dochází po několika týdnech k samovolné přeměně fáze II na fázi I, která má rombohedrální krystalickou mřížku a je stabilní. Tato transformace je velmi prospěšná z hlediska fyzikálních a chemických vlastností PB-1. Změny, jako jsou hustota a teplota tání jsou znázorněny v Tabulce 3. Bylo zjištěno, že pokud budeme provádět krystalizaci z taveniny pod vysokým tlakem, tak dostaneme přímou cestou fázi I', která je rovněž stabilní jako fáze I, ale má podstatně nižší teplotu tání. Rovněž tyto fáze mají odlišné krystalické mřížky a obsahují větší podíl amorfni fáze. [1, 11, 12]



Obr. 2. Přechod fází PB-1 z taveniny a z roztoku [1, 11]

Odpařením z 2–5% roztoku iso-amylacetátu, při pokojové teplotě připravíme fázi III. Jako alternativu iso-amylacetátu můžeme použít o-xylen. Při zvýšení teploty nad 95 °C se během několika minut fáze III přetransformuje na fázi II a z této fáze potrvá několik týdnů, než se dostane do stabilní fáze I. Pokud ale připravenou fázi III udržíme pod teplotou 95 °C, tak po několika hodinové transformaci dostaneme přímo stabilní fázi I, jak je znázorněno na Obr. 2. Na Obr. 3 je vidět strukturu sférolitů fáze I a fáze III, které jsou tam v poměru přibližně 1/1. Snímek je pořízen rentgenovým mikroskopem. [1, 13]



Obr. 3. Lamelární sférolity PB-1 s obsahem fáze I a III v poměru 1/1 (označeno I a III) [13]

1.4 Zpracování PB-1

Poly-1-buten se zpracovává běžnými konvenčními způsoby, které se používají i pro jiné polyolefiny. Jde tedy o technologie vytlačování, vyfukování, vstřikování. Jako vstupní surovina může mít podobu např. prášku, granulí, vloček, které jsou následně technologicky přeměněny na taveninu. Níže budou v krátkosti popsány vyjmenované technologie s podrobnějším popisem technologie vstřikování, kterou jsem použil pro praktickou část diplomové práce k přípravě zkušebních vzorků. [1, 14]

1.4.1 Vytlačování

Je to kontinuální technologický proces tváření, při kterém se vstupní surovina rozpracuje ve štěrbině vytlačovacího stroje do podoby taveniny. Tato tavenina je vytlačována přes šablonu do volného prostoru, kde se ochladí a dostává konečný tvar. Jde v podstatě o nekonečně dlouhý výrobek, nebo polotovar, který se krátí (řeže, stříhá, seká) na potřebnou délku. Pro vytlačování se nejčastěji používají šnekové vytlačovací stroje s různým počtem a uspořádáním šneků ve válci. Dle tvaru vytlačovací hlavy dostáváme široké portfolio výrobků např. profily, desky, fólie, trubky a jiné. [14, 15]

1.4.2 Vyfukování

Technologií vyfukování použijeme tehdy, kdy potřebujeme vyrobit dutý výrobek. Jedná se tedy o výrobek, ze kterého není možné vyjmout pevné jádro, aniž by nedošlo k jeho poškození. V praxi se můžeme setkat např. s vytlačovacím vyfukováním, nebo vstřikovacím vyfukováním s dalšími možnostmi, jako s asistencí vzduchu či vody.

Při vstřikovacím vyfukování se v prvním kroku vstříkne do formy polymerní tavenina, ze které po ochlazení vzniká tzv. parizon. V následujícím druhém kroku se parizon přesune do vyfukovací formy a vyfoukne se. V případě že druhý krok, přichází bezprostředně po vstříknutí, není potřeba parizon znovu ohřívat. Pokud tomu tak ale není je nutné před druhým krokem parizon předeřhát. Stroje, nebo linky pro vstřikovací vyfukování jsou poměrně složité a vyžadují dvě formy k procesu tváření. Dávají nám ale možnost zhotovení složitých částí výrobků, jako jsou např. hrdla lahví, nebo zaručí poměrně dobrou konstantní tloušťku stěny výrobku. Takto zhotovené výrobky nemají žádné spoje a mají dobrý vzhled. [16, 17]

1.4.3 Vstřikování (vstřikovací lisování)

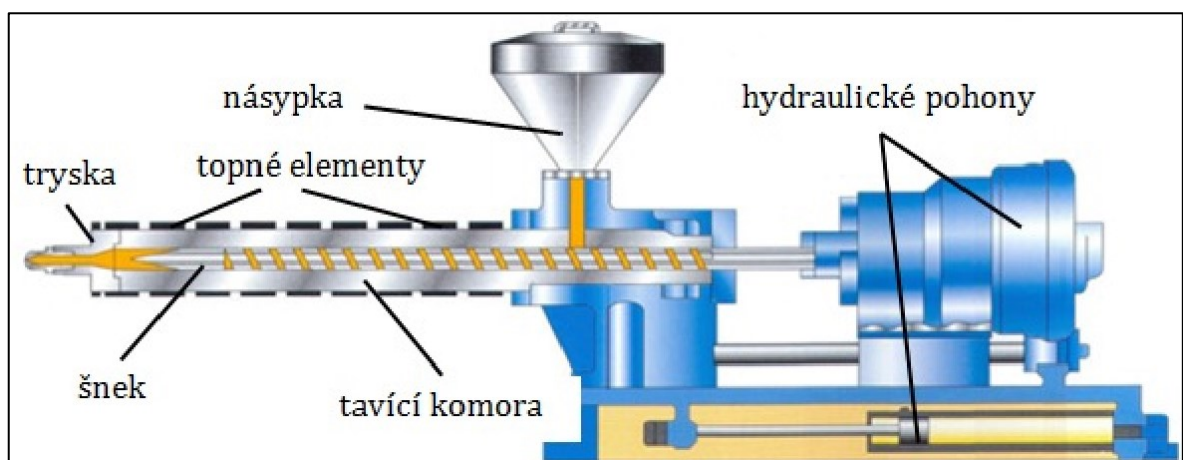
Vstřikovací lisování je v současné době jednou z nejrozšířenějších technologií pro zpracování plastů. Díky výrobě rozměrově přesných výrobků s vysokou produkcí výroby se vstřikování stalo oblíbenou technologií v průmyslu. Co se týká termoplastů, tak více než 1/3 je zpracovávána právě vstřikováním. To souvisí i s výrobou strojního zařízení, protože více než polovina zařízení v plastikářském průmyslu je pro technologii vstřikování. [14]

Popis vstřikovacího stroje

Zjednodušeně se dá říct, že se vstřikovací stroj skládá ze tří hlavních částí a to vytlačovací stroj (vstřikovací jednotka), lisovací forma a řídicí jednotka.

Úkolem vstřikovací jednotky je přeměna polymeru ve formě granulí, prášku, nebo jiných částic na polymerní taveninu s potřebnou viskozitou. Jedná se tedy o mechanicko-tepelnou přeměnu materiálu, které se říká plastikace. Při plastikaci se tavenina přesouvá směrem k trysce, kde se kumuluje a je připravena ke vstřiku, jak je vidět na Obr. 4. Při dosažení potřebného množství taveniny dojde za pomoci posuvného mechanismu šneku ke vstříknutí taveniny pod vysokým tlakem do lisovací formy. Po vstřiku pokračuje proces plastikace a tavenina kumulující se u vstřikovací trysky oddaluje šnek a jeho posuvný mechanismus zpět do původní polohy. Teno cyklus, se opakuje v pravidelných sekvencích.

V praxi se kromě šnekové plastikační jednotky můžeme setkat ještě s pístovou plastikační jednotkou, která je podstatně levnější než šneková, ale nevykazuje tak vysokou kvalitu taveniny, jakou dodává šneková. Rovněž plastikační výkon šnekového stroje je mnohem vyšší. [14, 18, 19]



Obr. 4. Vstřikovací jednotka vstřikovacího stroje [20]

Vstřikovací cyklus

Jedná se o sled přesně daných úkonů za určitý časový úsek. Uzavřením prázdné vstřikovací formy je definován začátek cyklu. Následuje přisunutí vstřikovací jednotky ve velmi krátkém čase a začíná vstřikování polymeru do formy. Současně se začátkem vstřikování se spustí chlazení formy, které trvá až do doby, kdy se forma začne otevírat. Jakmile skončí plnění formy, plastikační jednotka udělá úkon dotlaku, který by měl být ukončen ve chvíli, kdy dojde ke ztuhnutí polymeru ve formě. Po ukončení dotlaku se odsune vstřikovací jednotka a začíná plastikace další dávky. Cyklus končí úplným otevřením formy.

Vstřikovací cyklus může trvat od několika sekund až po několik málo minut. Většinou je to ovlivněno velikostí a složitostí výsledného vstřikovaného výrobku a potřebnou dobou k jeho ochlazení, před vyjmutím z formy. Rovněž záleží na vlastnostech vstřikovaného polymerního materiálu. [19, 21]

Řídící jednotka

Zajišťuje plynulý chod vstřikovacího stroje v předem naprogramovaném cyklu. Může pracovat v automatické, nebo poloautomatickém režimu. Řídící jednotka je tedy počítač, který je obvykle umístěn ve vlastní skříni, ale může být i součástí vstřikovacího stroje. Z řídicí jednotky je vyveden ovládací panel, jak je znázorněno na Obr. 5, který slouží k nastavování jednotlivých parametrů k cyklickému řízení vstřikovacího stroje. Jde tedy o nastavení jednotlivých kroků cyklu a času, ve kterém budou a jak dlouho probíhat. Rovněž velikosti (hodnoty) tlaků a teplot. [20, 21]



Obr. 5. Ovládací panel vstřikovacího stroje DEMAG

1.5 Aplikace PB-1

V současné době narůstá trend použití PB-1 pro potrubní systémy rozvodů teplé a studené vody, kde se s výhodou využívá teplotní odolnosti tohoto materiálu a s tím související nízké roztažnosti. Na Obr. 6 jsou ukázky potrubních systémů, jako např. podlahové vytápění.



Obr. 6. Ukázka některých potrubních aplikací PB-1 [23]

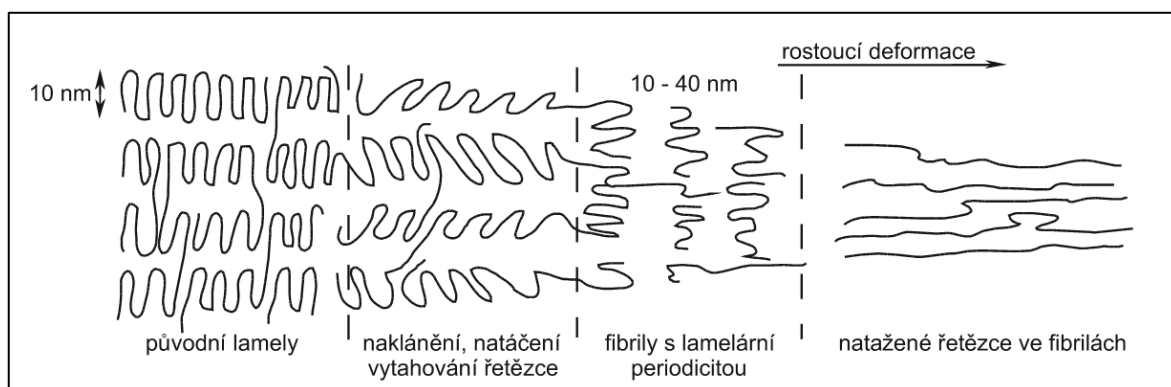
Další aplikací PB-1 jsou např. tavná lepidla pro dobrou kohezi a rovněž výbornou adhezi k substrátu s poskytnutím dostatečného času pro lepení.

Velkou aplikační skupinou je obalový materiál. Díky zdravotní nezávadnosti PB-1 se obaly využívají v potravinářském průmyslu, např. k balení masných výrobků, sýrů, uzenin, atd., nebo také ve farmacii k balení léčiv. Pro zlepšení vlastností se PB-1 často mísí s polyetylenem (PE).

PB-1 lze využít v mnoha dalších odvětvích, jako např. v elektrotechnice k izolaci kabelů, nebo v obuvnictví k výrobě podešví, atd. [3, 22–24]

2 DLOUŽENÍ MATERIÁLŮ

Při dlouzení materiálů v tomto případě polymerních látek, dochází k orientaci, neboli napřímení řetězců převážně ve směru působící síly, jak je znázorněno na Obr. 7. V případě zatížení (protažení) nad mez kluzu dochází k nevratné deformaci, kdy se polymer může prodloužit až na několiknásobek své původní délky. Při tomto protažení se významně změní fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru z důvodu změny konformace řetězců. To znamená, že takto orientované polymery mají jiné mechanické vlastnosti v podélném směru, tedy směru dlouzení, než ve směru na něj kolmém. Vlivem dlouzení dochází v polymeru k termodynamickému nevyváženému stavu a vznikají zde zamrzlá napětí. Znamky tohoto jevu se projeví při zahřátí dlouzeného polymeru na určitou teplotu, kdy v důsledku uvolnění zamrzlých napětí dojde, ke zpětnému samovolnému sbalování řetězců makromolekul a nastalou deformaci vnímáme jako smrštění. [25–27]



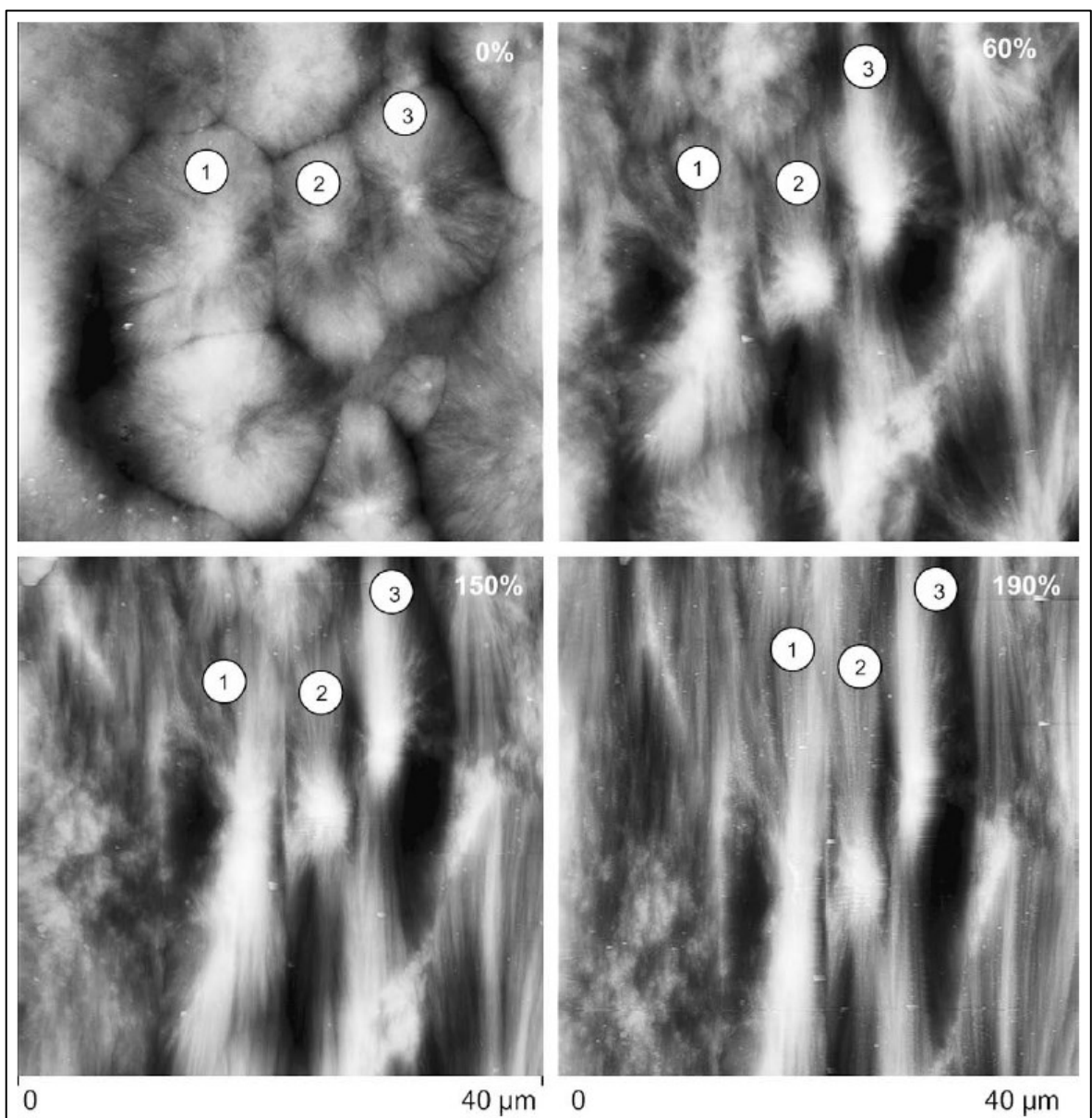
Obr. 7. Orientace polymerních řetězců vlivem mechanického dlouzení [27]

Při dlouzení se vzájemně mění polohy řetězců amorfni fáze a krystalitů. Dochází k novému uspořádání, které může být zcela nahodilé až dokonale pravidelné. Orientaci makromolekulárních řetězců rozdělujeme do tří skupin a to jednosměrnou, plošnou a plošně osovou.

Krystalické polymery se mohou deformovat dvěma způsoby. Prvním způsobem je lokální deformace, při které vzniká krček postupně probíhající celou délkou dlouzeného materiálu. Současně může vzniknout i více těchto krčků. To se děje při deformaci za nižších teplot. Druhý způsob je homogenní protažení v celém objemu dlouzeného materiálu najednou. V tomto případě je dlouzení prováděno za vyšších teplot.

Technologie dlouzení se používá například při výrobě vláken, strun či fólií. Dloužené výrobky jsou pak složeny v krajním případě z fibril uložených v podélném směru s pravidelnou periodicitou, která se dá zlepšit následnou temperací.

Na Obr. 8 je příklad protažení sférolitů při dlouzení fólie z PB-1. Fotografie sférolitů jsou pořízeny pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Fólie byla dlouzena o 60, 150 a 190 % své původní délky. Na jednotlivých fotografiích je vidět postupná přeměna sférolitů do tvaru fibril. [25–27]



Obr. 8. Přeměna sférolitů po deformaci tahem [25]

3 ZKOUŠKY MATERIÁLŮ

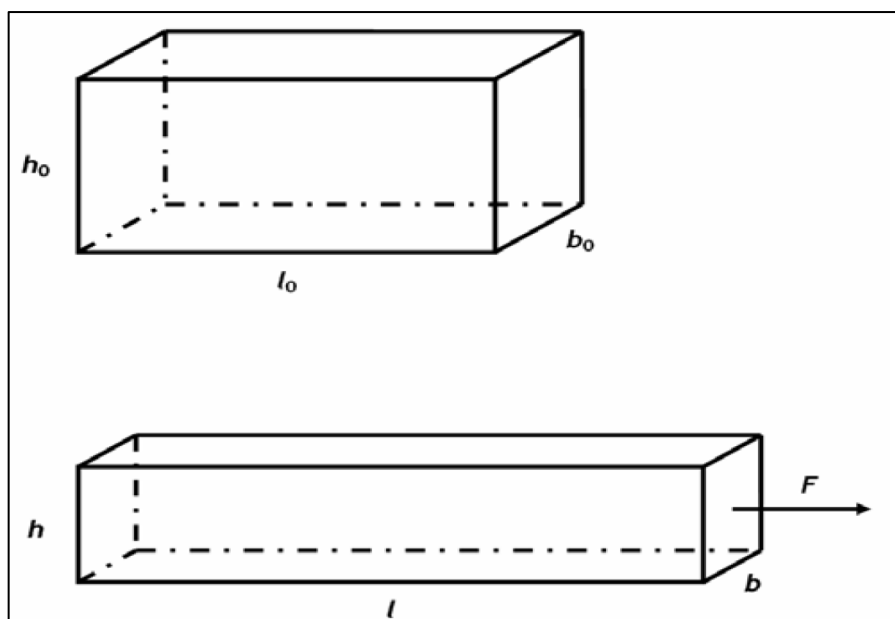
Zkoušky a analýzy materiálů můžeme rozdělit do několika skupin a jejich podskupin. Obecně rozlišujeme zkoušky a analýzy na chemické, mechanické, fyzikální (např. termické, polarizační mikroskopie, rentgenografie, atd.), dlouhodobé či krátkodobé. Dále třeba mechanické zkoušky mohou být destruktivní, u nichž je zkoumaný vzorek namáhán tak dlouho až dojde k jeho nevratnému poškození. Nebo nedestruktivní, u nichž je vzorek podroben zkoušce, aniž by došlo k jeho poškození.

Rentgenografie je fyzikální nedestruktivní zkouška, která poskytuje poměrně komplexní informace o obsahu krystalického podílu, hustotě krystalické fáze, velikosti krystalů, atd.

Dále budou popsány tahová zkouška a rentgenografie, které byly použity v praktické části této diplomové práce. [28, 29]

3.1 Tahová zkouška

Tahové zkoušky patří mezi destruktivní mechanické statické krátkodobé zkoušky. Jde tedy o krátkodobé namáhání zkušební vzorku tahem, při definované síle a rychlosti tažení, až do jeho destrukce. Na Obr. 9 jsou znázorněna dvě tělesa. Horní těleso představuje vzorek před namáháním tahem a spodní těleso představuje změnu rozměrů původního vzorku po jednosměrné deformaci tahem. [29]



Obr. 9. Tvarová změna tělesa po jednosměrné deformaci tahem [29]

Původní průřez A_0 je tedy součin šířky b_0 a výšky h_0 .

$$A_0 = b_0 * h_0 \quad [m^2] \quad (1)$$

Na plochu A_0 působí síla F , přičemž vzniká napětí σ .

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad [Pa] \quad (2)$$

Tahem se tedy hranol deformuje a mění původní rozměry až do doby dosažení rovnovážného stavu, mezi působícím napětím a deformací. Zvýšíme-li napětí, porušíme rovnovážný stav a těleso se začne opět deformovat. Vlivem deformace obvykle dochází k samotné destrukci zkušební vzorku.

Jako poměrné, nebo taky relativní prodloužení ε_l se definuje délková změna, která nastala z původního stavu l_0 zkušební tělesa do stavu prodlouženého Δl .

$$\varepsilon_l = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [1] \quad (3)$$

Následkem toho se mění průřez ε_b zkušební tělesa, který je definován jako poměrné zkrácení.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0} \quad [1] \quad (4)$$

Poissonův poměr ν , je vztah mezi poměrným prodloužením a poměrným zkrácením.

$$\nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_l} \quad [1] \quad (5)$$

Tento poměr do určité míry charakterizuje změnu objemu zkušební tělesa jeho protažením. Pokud se během tahové zkoušky nemění objem tělesa, tak Poissonův poměr nabývá 0,5. Obvykle se průřez tělesa zmenšuje méně než by tomu odpovídalo protažení a tím dochází k nárůstu objemu a poklesu hodnoty Poissonova poměru. Pokud je hodnota poměru vyšší, vypovídá to o vyšší poddajnosti zkoumaného materiálu. Poissonův poměr, je v podstatě nezávislí na teplotě.

Hodnotu poměrného protažení také můžeme vyjádřit v procentech.

$$\varepsilon_l = \frac{l-l_0}{l_0} * 100 = \frac{\Delta l}{l_0} * 100 \quad [\%] \quad (6)$$

Obdobně se definuje tažnost, což je protažení při přetržení ε_t , kde l_t je délka tělesa při přetržení.

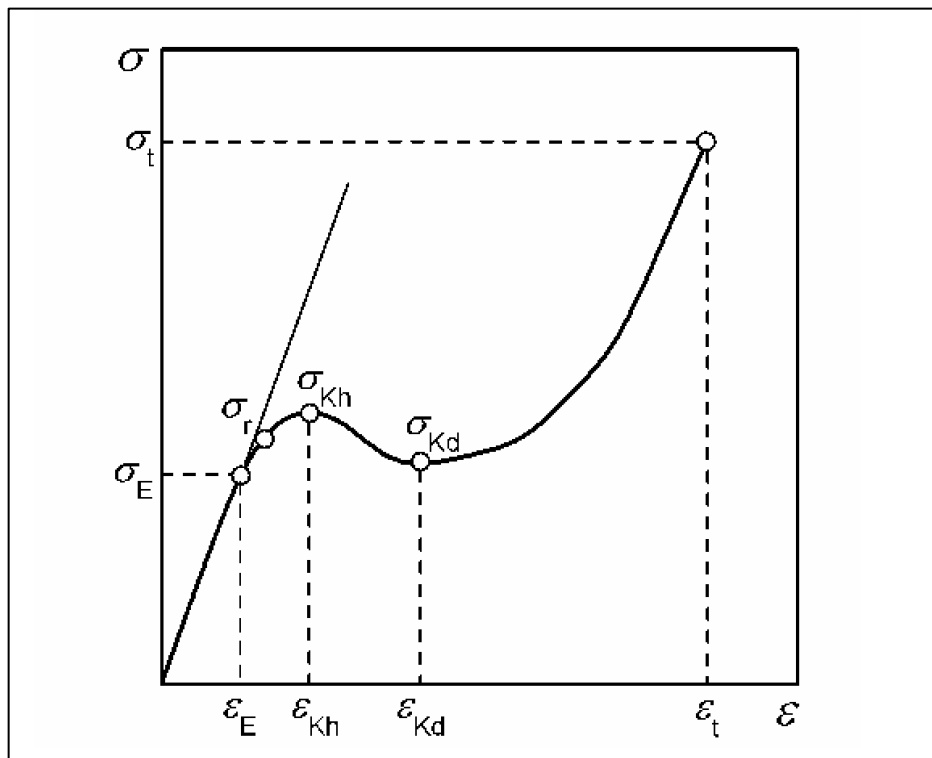
$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} * 100 \quad [\%] \quad (7)$$

Tažnost respektive její hodnota je důležitou materiálovou vlastností, kterou se řídíme při návrhu aplikace daného materiálu.

Hookovým zákonem lze popsat elastické chování materiálů v oblastech malých deformací a definuje přímou úměru mezi napětím a deformací. Modul pružnosti (Youngův modul) E je potom konstantou úměrnosti.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [Pa] \quad (8)$$

Z tahových křivek, kde je vidět lineární závislost napětí na deformaci se stanovuje hodnota modulu pružnosti. Pokud modul nabývá vysokých hodnot, znamená to, že zkoumaný materiál vykazuje vysokou tuhost. U polymerních materiálů je hodnota modulu závislá na okolním prostředí, teplotě a času. Na Obr. 10 je znázorněna obecná tahová křivka a body na ní, které popisují tahové vlastnosti daného materiálu. [28–30]



Obr. 10. Obecná tahová křivka [29]

Mez úměrnosti σ_E , která je na křivce v oblasti konce hookovského chování se vyjadřuje smluvním napětím.

$$\sigma_E = \frac{F_E}{A_0} \quad [Pa] \quad (9)$$

Deformace je vratná až do místa, které je označováno jako mez pružnosti σ_r . To znamená, že když se nejpozději v tomto bodě uvolní napětí, tak se deformace vrátí do původního stavu.

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad [Pa] \quad (10)$$

Za mezí pružnosti dochází k plastické, neboli nevratné deformaci a nastává mez kluzu σ_K . V případě že za bodem meze kluzu dojde k poklesu napětí, tak se jedná o tak zvanou horní mez kluzu σ_{Kh} . Jako dolní mez kluzu σ_{Kd} je určeno dosažené minimum pokračující křivky.

$$\sigma_K = \frac{F_K}{A_0} \quad [Pa], \quad \sigma_{Kh} = \frac{F_{Kh}}{A_0} \quad [Pa], \quad \sigma_{Kd} = \frac{F_{Kd}}{A_0} \quad [Pa] \quad (11)$$

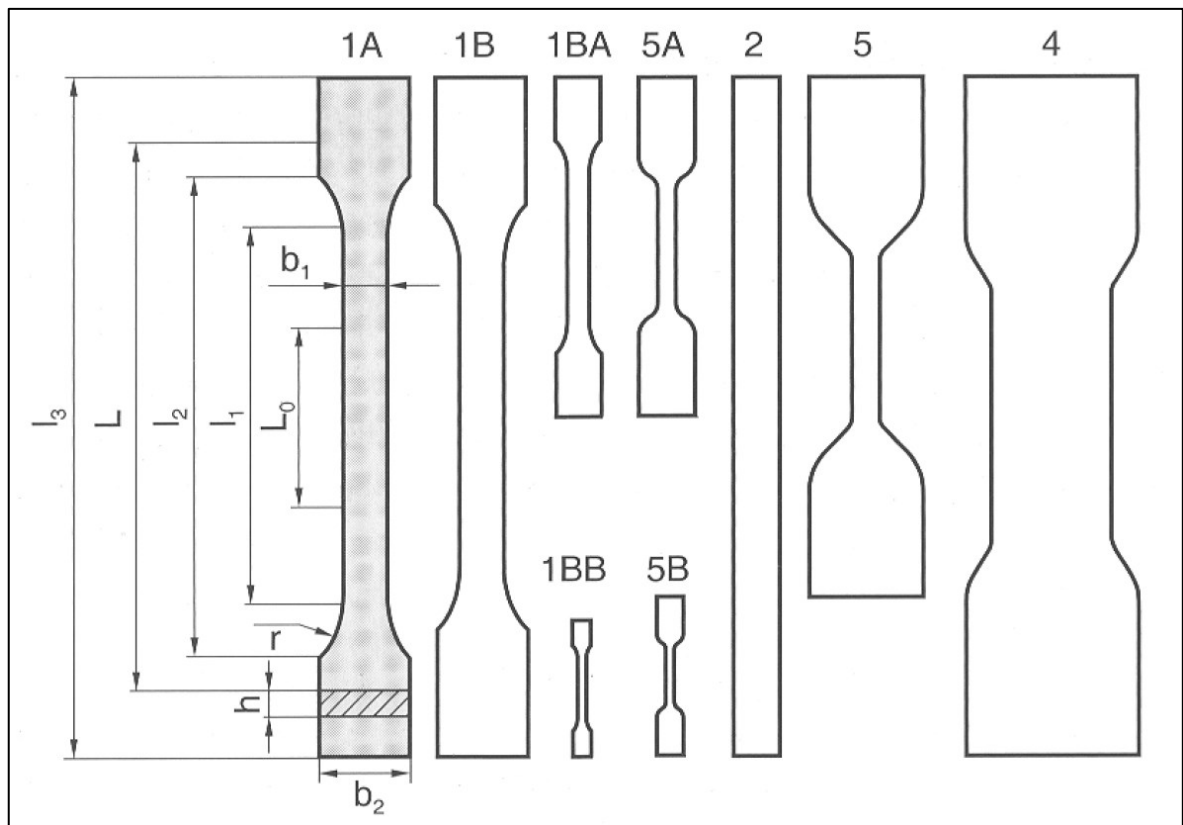
Po dosažení dolní meze kluzu můžeme na křivce pozorovat opět nárůst napětí, až do okamžiku maxima, neboli meze pevnosti v tahu σ_t , kde dochází k destrukci (přetržení) zkušebního tělesa. V případě, že k destrukci vzorku dojde hned za mezí pružnosti s malou deformací, tak se jedná o takzvaný křehký lom. Je-li ale deformace velká, při níž dochází k orientaci makromolekul, hovoříme o takzvaném tažném lomu.

Napětí potřebné k destrukci zkušebního tělesa vztahované k původnímu průřezu tělesa nám definuje mez pevnosti v tahu. Přestože k přetržení tělesa dochází při nižším napětí než je maximální F_{max} , tak se pro výpočet použije právě to napětí maximální. [31–33]

$$\sigma_t = \frac{F_{max}}{A_0} \quad [Pa] \quad (12)$$

Zkušební tělesa

Normou je definován konkrétní tvar a rozměry zkušební vzorku, pro konkrétní materiál. U polymerních materiálů se pro tahové zkoušky používají většinou tělesa ve tvaru tak zvaných oboustranných lopatek, jak je znázorněno na Obr. 11. Tento typ tvaru zajišťuje dostatečně pevné uchycení zkoušeného vzorku v čelistech zkušební přístroje, přičemž se napětí koncentruje v zúžené části vzorku. [29, 30]



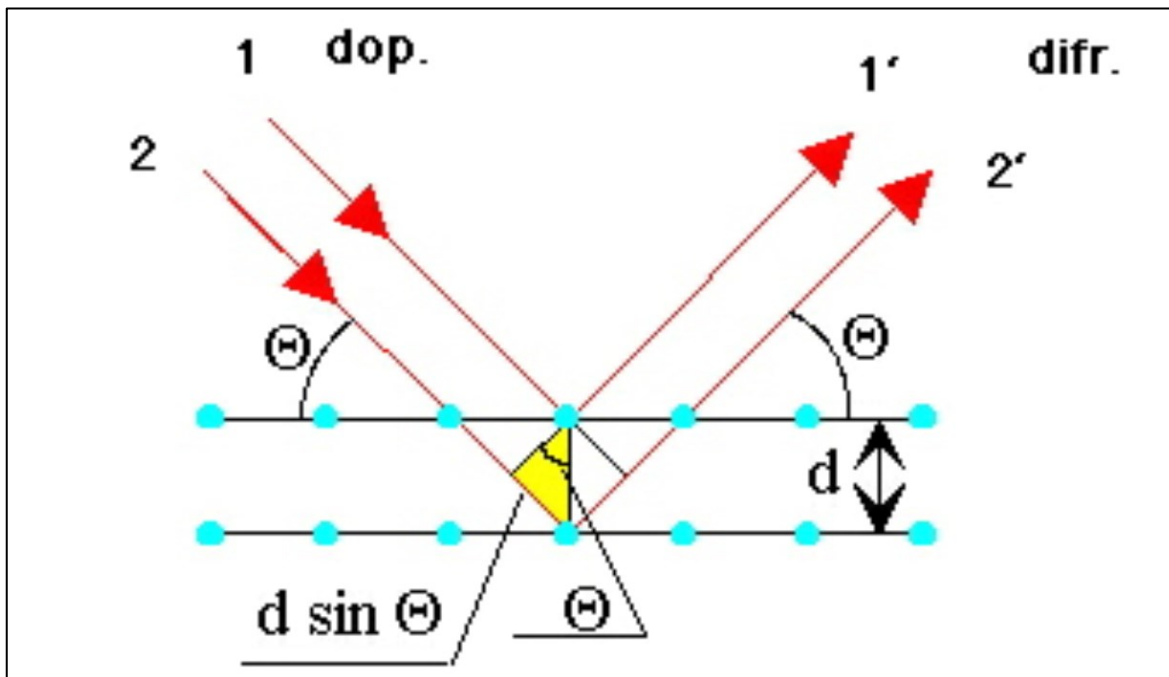
Obr. 11. Lopatková zkušební tělesa, pro tahové zkoušky [29]

3.2 Rentgenografie

Jak již bylo zmíněno v úvodu, je to fyzikální nedestruktivní zkouška (analýza). Jedná se o difrakci záření X, které je rozděleno do dvou oblastí a to velkých a malých úhlů. V oblastech velkých úhlů (WAXS) dostáváme informace o materiálu, jako jsou hustota krystalické fáze, velikosti krystalů, uložení a rozměry atomů v základní krystalické mřížce, stupni orientace polymeru a obsahu krystalického podílu. V oblastech malých úhlů (SAXS) získáváme informace o velikostech krystalických lamel a vzdálenostech jejich krystalů. [28, 31]

Braggova rovnice slouží k určení uspořádání atomů v krystalech z informací získaných z rentgenového záření. Rovnice počítá s odrazem rentgenových paprsků od krystalických struktur, z čehož se dá určit vzdálenost mezi rovinami atomů v krystalické struktuře. Každá rovina samostatně rozptýlí malé množství rentgenového záření, ale získaný výsledný rozptyl z velkého počtu rovin dodá dostatečnou intenzitu k pozorování. Necháme-li na dvě paralelní roviny, které jsou od sebe vzdáleny o d , dopadat svazek paprsků, jak je znázorněno na Obr. 12, tak z difrakce na mřížce zjistíme interferenční maximum difraktovaných paprsků,

kteřé nastává, je-li jejich dráhový rozdíl roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího rentgenového záření. [25, 31–33]



Obr. 12. Difrakce rentgenového záření na krystalických rovinách [33]

Dráhový rozdíl paprsků 11' a 22' je roven $2d\sin\theta$, přičemž úhel θ je úhel svírající dopadající paprsek s rovinou krystalu. Aby mohli vzniknout difrakční maxima paprsků 1' a 2' musí platit Braggova rovnice.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (13)$$

Kde je:

λ ... vlnová délka

n ... celé číslo

d ... vzdálenost krystalových rovin

θ ... úhel dopadu rentgenových paprsků

Dosazením vlnové délky prošlého záření a změřeného úhlu do Braggmanovi rovnice vypočítáme vzdálenost mřížkových rovin krystalu. [25, 31–33]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je částečné navázání na diplomovou práci Stanislava Plška, ve které studoval fázovou transformaci v poly-1-butenu mechanickou analýzou u materiálu PB 0300M. [34] Pro mou práci byly zvoleny další čtyři dostupné PB-1 a to, dva homopolymery s označením DP 0401M, PB 0110M a dva kopolymery PB 8340M a PB 8640M. Výstupem práce je studium mechanických a fyzikálních vlastností těchto materiálů, při různých rychlostech dloužení s různou dobou kondicionace (odležení) v závislosti na fázové transformaci z termodynamicky nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

Při dloužení byly sledovány parametry, jako jsou modul pružnosti, napětí při 10% prodloužení, pevnost při přetržení a prodloužení při přetržení. Pomocí rentgenografie byl sledován průběh fázové transformace v čase a porovnán s naměřenými hodnotami tahových zkoušek.

5 TESTOVANÉ MATERIÁLY

V této diplomové práci byly podrobeny zkoušce čtyři šarže PB-1. Jednalo se o dva homopolymery a dva kopolymery. Níže v Tabulce 4 jsou uvedeny jejich fyzikální a mechanické vlastnosti. Co se týká indexu toku taveniny (ITT), tak je zde vidět velká variabilita mezi jednotlivými šaržemi, např. u PB 8640M je $ITT = 1$ (při 190 °C/2,16 kg), zatím co u PB 8340M činí hodnotu 44. Všechny zkoumané šarže mají velmi podobnou hustotu a naprosto stejnou hodnotu prodloužení při přetržení. Modul pružnosti se pohybuje od 250 do 450 MPa a pevnost při přetržení je v rozmezí 29–35 MPa.

5.1 DP 0401M

Jedná se o semikrystalický homopolymer, který má výbornou odolnost proti tečení za napětí, i při vyšších teplotách. Je vysoce kompatibilní s PP díky jejich velmi podobné molekulární struktuře. Je hůře mísitelný s PE, ale i tak se dá dosáhnout dobré dispergace. [35]

5.2 PB 0110M

Tento semikrystalický homopolymer, má obdobnou výbornou odolnost proti tečení za napětí, i při vyšších teplotách, jako DP 0401M. Rovněž je vysoce kompatibilní s PP díky jejich velmi podobné molekulární struktuře. Jejich kombinace se využívá pro zlepšení mechanických vlastností při namáhání za vyšších teplot. Je hůře mísitelný s PE, ale i tak se dá dosáhnout dobré dispergace. PB 0110M má poměrně pomalou kinetiku krystalizace. [36]

5.3 PB 8340M

Jedná se o random kopolymer butenu-1, který má nízký podíl ethylenových skupin. Má pomalou kinetiku krystalizace a při toku je citlivý na smykové namáhání. Ve směsi s PE vytváří oddělené fáze, které jsou velmi dobře dispergované. Rovněž je dobře mísitelný s PP díky jejich podobné molekulární struktuře. Přídavkem PB 8340M do PP získáme zvýšení rázové houževnatosti u PP. [37]

5.4 PB 8640M

Opět se jedná o random kopolymer butenu-1, který má nízký podíl ethylenových skupin. Snadno vytváří směsi s PE, jak homopolymerem, tak i kopolymerem, kde tvoří samostatnou fázi. Co se týká kinetiky krystalizace, mísitelnosti s jinými polymery a citlivosti na smykové namáhání, tak je to prakticky stejné, jakou u PB 8340M. [38]

Tabulka 4. Fyzikální a mechanické vlastnosti pěti šarží PB-1[34–38]

Fyzikální a mechanické vlastnosti [jednotka]	Materiál					Metoda
	DP 0401M	PB 0110M	PB 8340M	PB 8640M	PB 0300M	
ITT při 190 °C/2,16 kg [g/10 min]	15	0,4	44	1	4	ISO 1133-1
ITT při 190 °C/10,0 kg [g/10 min]	–	12	100	28	70	ISO 1133-1
Hustota [g/cm ³]	0,915	0,914	0,911	0,906	0,915	ISO 1183-1
Modul pružnosti [MPa]	450	450	270	250	450	ISO 178
Pevnost při přetržení [MPa]	29	35	30	30	35	ISO 8986-2
Prodloužení při přetržení [%]	300	300	300	300	300	ISO 8986-2
Teplota tání 1(fáze I) [°C]	126	128	113	113	127	ISO 11357-3
Teplota tání 2 (fáze II) [°C]	114	117	97	97	116	ISO 11357-3

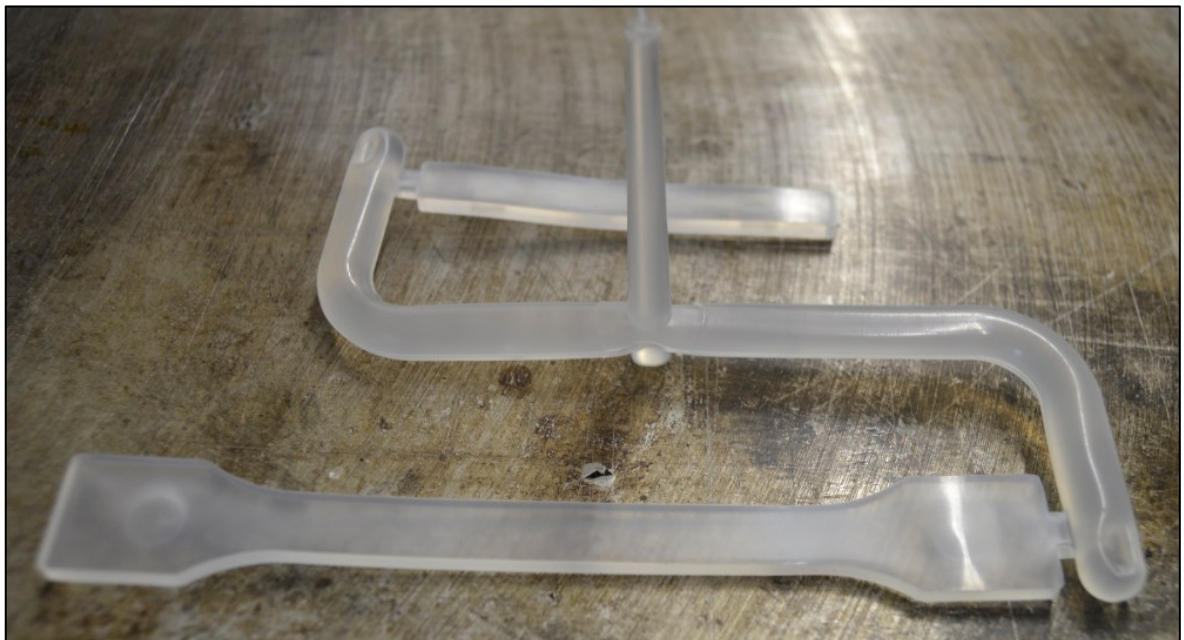
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

6.1 Vstřikování vzorků

Příprava vzorků byla provedena na vstřikovacím stroji značky DEMAG, který je znázorněn na Obr. 13. Tavenina byla vstřikována do formy, která byla konstruována na výrobu dvou typů zkušebních vzorků, jak je znázorněno na Obr. 14.

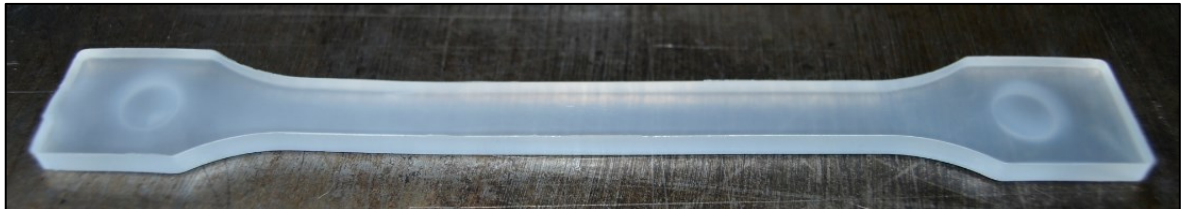


Obr. 13. Vstřikolis DEMAG, ergotech 50-200 system



Obr. 14. Vstřikované vzorky

Pro tahovou zkoušku byl odebírán typizovaný vzorek ve tvaru lopatky, který byl důkladně vizuálně zkontrolován, aby bylo zajištěno, že neobsahuje žádné nečistoty a není nijak zdeformovaný. Na Obr. 15 je detailní zobrazení zkontrolovaného vzorku připraveného k tahové zkoušce.



Obr. 15. *Typizovaný vzorek pro tahovou zkoušku*

Z každého materiálu byl připraven dostatečný počet zkušebních těles, aby bylo k dispozici 5 vzorků, pro každou tahovou zkoušku, které byla navíc prováděna v určitém časovém horizontu, při různých rychlostech dloužení. Podmínky a nastavené parametry vstříkovacího stroje jsou znázorněny v Tabulce 8.

Tabulka 5. Podmínky a parametry vstřikovacího stroje při přípravě vzorků

Parametry při vstřikování	Jednotky	Vstřikovaný materiál a hodnoty jednotlivých parametrů vstřikování	
		DP 0401M PB 0110M PB 8640M	PB 8340M
Uzavírací síla	[kN]	500	500
Vstřikovací tlak	[bar]	705	705
Vstřikovací rychlost	[mm/s]	35	35
Dotlak	[bar]	403	403
Čas dotlaku	[s]	15	15
Doba chlazení	[s]	40	140
Otáčka šneku při plastifikaci	[ot/min]	150	150
Dráha dávkování	[mm]	54	54
Celkový čas cyklu	[s]	75	175
Teplota pod násypkou	[°C]	24	24
Teplota sekce I		150	150
Teplota sekce II		180	180
Teplota sekce III		195	195
Teplota trysky		210	210
Teplota taveniny		221	221

Pro materiál PB 8340M byl prodloužen čas chlazení ve formě a tím byl prodloužen celý vstřikovací cyklus. Doba chlazení byla prodloužena z důvodu pomalejší krystalizace tohoto materiálu a jeho přechodu do pevného stavu, tak aby mohlo dojít k jeho vytažení z formy.

6.2 Kondicionování vzorků

Vzorky byly uloženy a skladovány v laboratoři. Kondicionování vzorků a zkoušky na nich prováděné proběhly za laboratorních podmínek, při teplotě vzduchu 22 ± 2 °C, relativní vlhkosti vzduchu 36 ± 5 % a atmosférickém tlaku 998 ± 5 hPa.

7 VYHODNOCENÍ RENTGENOGRAFIE

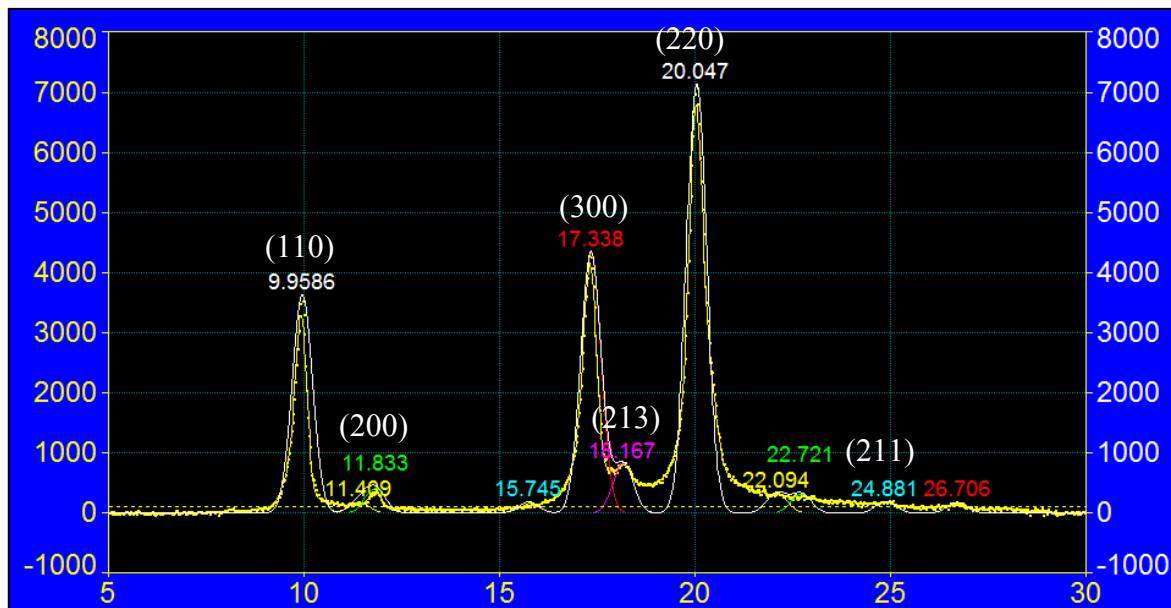
Pro zjištění podílů obsahů fází I a II, byl použit rentgenový přístroj X'Pert PRO od firmy PANalytical, který je znázorněn na Obr. 16. Pomocí tohoto přístroje bylo sledováno, jak se mění podíl těchto dvou fází v čase ode dne výroby zkušebních vzorků.



Obr. 16. Rentgenový difraktometr [39]

7.1 Metoda vyhodnocení

Vyhodnocení bylo provedeno metodou WAXS což je standardní analýza, která se užívá k určení stupně krystalinity polymerů. Měření bylo provedeno v rozsahu $5\text{--}30^\circ 2\theta$ a data z tohoto měření byla zpracována pomocí programu PEAKFIT, jehož výstupem bylo i grafické znázornění, které je na Obr. 17. Na ose X je úhel odrazu paprsku 2θ a na ose Y je potom intenzita tohoto odrazu.



Obr. 17. Graf z PeakFitu (PB 0110M den 1 po vyrobení vzorku)

Pro snadnější orientaci v zobrazených píkách, bylo odstraněno pozadí. To znamená, že byly odstraněny nižší píky, které nesouviseli s krystalinitou.

Pro stanovení velikosti jednotlivých píků, které souvisí s krystalickou fází byly použity Millerovi indexy rovin. Pro fázi I jsou to indexy (110), (211) a (300), pro fázi II to jsou indexy (200), (220) a (213). Výšky píků byly měřeny od jejich vrcholů až po bod, který odděloval krystalickou fází od té amorfni.

Pro výpočet poměrného (relativního) podílu krystalické fáze I a II byly brány hodnoty píků v oblastech úhlů $11,8^\circ 2\theta$ pro fázi II, které odpovídaly hodnotě (200) Millerova indexu roviny a úhlů $9,9^\circ 2\theta$, které odpovídaly hodnotě (110) Millerova indexu rovin. Tyto hodnoty byly přepočítány pomocí obsahů ploch pod jednotlivými píky a vloženy do Tabulky 6.

$$I_R = \frac{I_S}{I_S + II_S} * 100 \quad [\%] \quad (14)$$

Kde je:

I_S – obsah plochy pod píkem fáze I

II_S – obsah plochy pod píkem fáze II

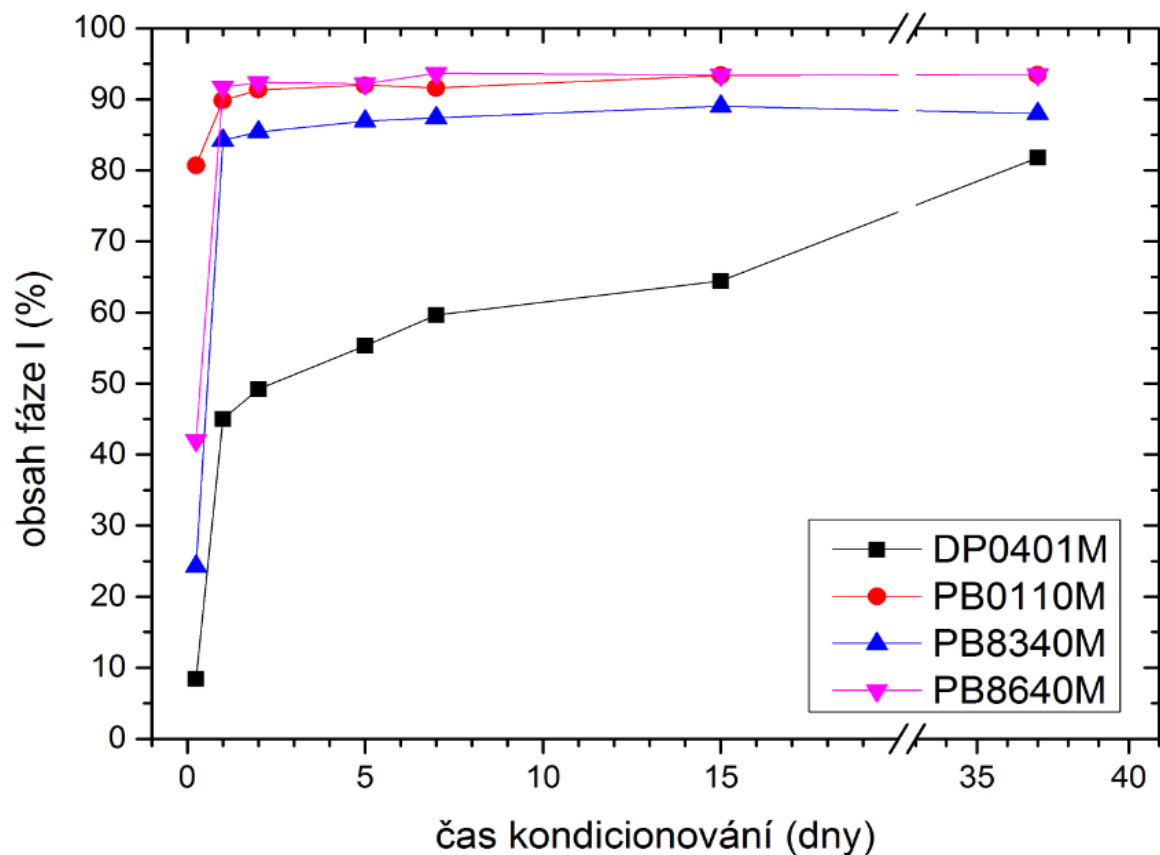
I_R – relativní podíl krystalické fáze I v polymeru

7.2 Výsledky vyhodnocení rentgenografie

Tabulka 6. Vývoj relativního podílu krystalické fáze I v polymeru

Dny od výroby	Relativní podíl fáze I u jednotlivých materiálů v %			
	DP0401M	PB0110M	PB8340M	PB8640M
0,25	8,4	80,7	24,3	42,0
1	45,0	89,8	84,2	91,7
2	49,2	91,3	85,4	92,4
5	55,3	92,0	86,9	92,2
7	59,7	91,6	87,4	93,7
15	64,4	93,4	89,0	93,4
37	82,5	93,5	88,0	93,5

V Grafu 1 je přehledně znázorněn vývoj relativního podílu krystalické fáze I ve sledovaném období (čas kondicionování).

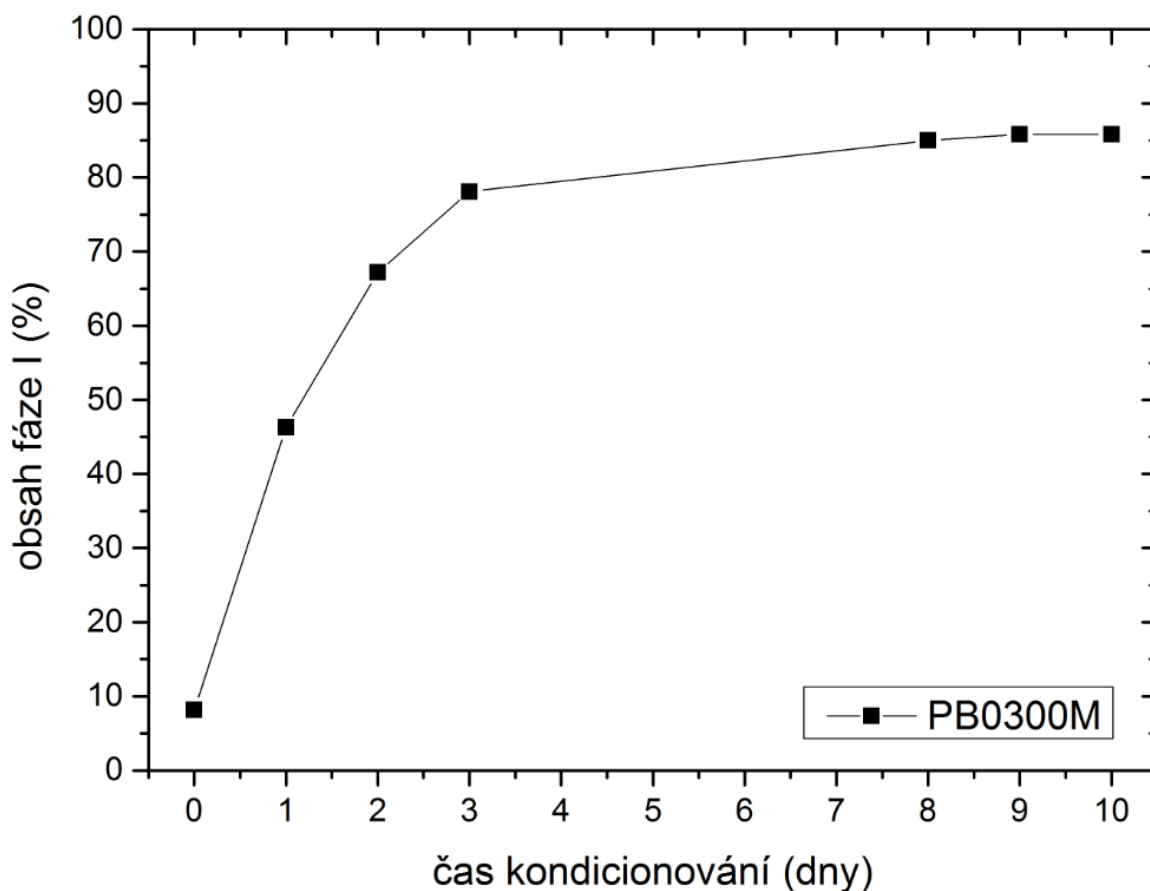


Graf 1. Průběh relativního podílu fáze I ve sledovaném období

Z výsledků rentgenografie můžeme vidět odlišné rychlosti transformace jednotlivých materiálů. PB 0110M měl velmi rychlou transformaci, kdy už po 6 hodinách (0,25 dne) od výroby vzorku tvořil podíl fáze I necelých 81 % a po jednom dnu byl podíl téměř 90 %. Po 37 dnech se transformace ustálila na hodnotě lehce překračující 93 %. U materiálů PB 8640M a PB 8340M proběhla transformace skokově během prvního dne od vyrobení vzorku. V průběhu dalších dnů se podíl fáze I zvyšoval v pomalém tempu a ustálil se na hodnotách 93,5 a 88 %.

Zajímavý průběh transformace byl zaznamenán u materiálu DP 0401M, kdy během prvního dne došlo ke skokové transformaci na hodnotu 45 %, kde se transformace zpomalila a plynule, téměř lineárně rostla až do třicátého dne. Poslední den měření byla hodnota krystalické fáze I téměř 83 %.

V diplomové práci pana Stanislava Plška z roku 2016 na téma „Studium fázové transformace v poly(1-butenu) mechanickou analýzou“ [34] byl zkoumán materiál PB 0300M, který vykazoval plynulou transformaci ode dne výroby až do pátého dne, kdy došlo ke zpomalení. Transformace se po deseti dnech ustálila na hodnotě kolem 86 %, jak je vidět v Grafu 2.



Graf 2. Vývoj obsahu fáze I při pokojové teplotě [34]

I přes to, že se ve všech případech jedná o PB-1 dochází k různým průběhům transformací v čase, které mohou mít vliv na výsledné mechanické vlastnosti výrobků. Další zkouškou tedy bylo namáhání materiálů dlužením při různých rychlostech dlužení a různé době kondicionace vzorků.

8 TAHOVÉ ZKOUŠKY

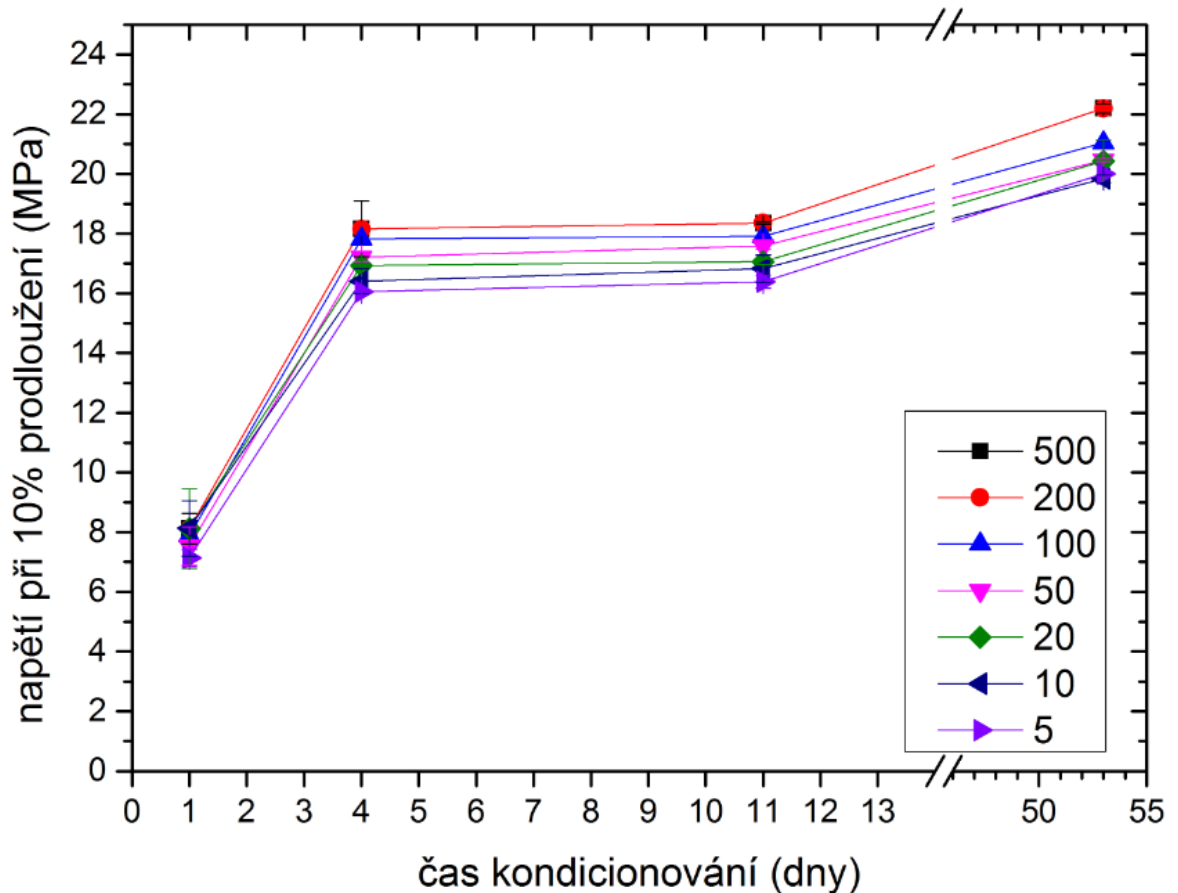
Materiály byly podrobeny tahovému namáhání (dloužení), při rychlostech odtahu čelistí 5, 10, 20, 50, 100, 200 a 500 mm/min (níže v textu uváděno jako rychlost odtahu a bez jednotek), pro zjištění vlivu rychlosti dloužení na mechanicko-fyzikální vlastnosti. Bylo tedy sledováno, jaký vliv má rychlost dloužení na modul pružnosti, napětí při 10% prodloužení, pevnost při přetržení a prodloužení při přetržení. Měření probíhalo 1, 4, 11 a 53 den po vyrobení zkušebních vzorků, aby bylo možné sledovat vliv fázové transformace, s tím, že v prvních dnech se předpokládal postupný nárůst modulu a napětí, v 11 dnu hodnoty už měly být ustálené, což se mělo potvrdit v 53 dnu.

V Tabulkách 7–10, jsou uvedeny průměrné hodnoty, které byly naměřeny za dané období při různých rychlostech dloužení jednotlivých materiálů. Tato data byla převedena do Grafů 3–22, pro lepší znázornění dějů, které byly popsány.

8.1 DP 0401M

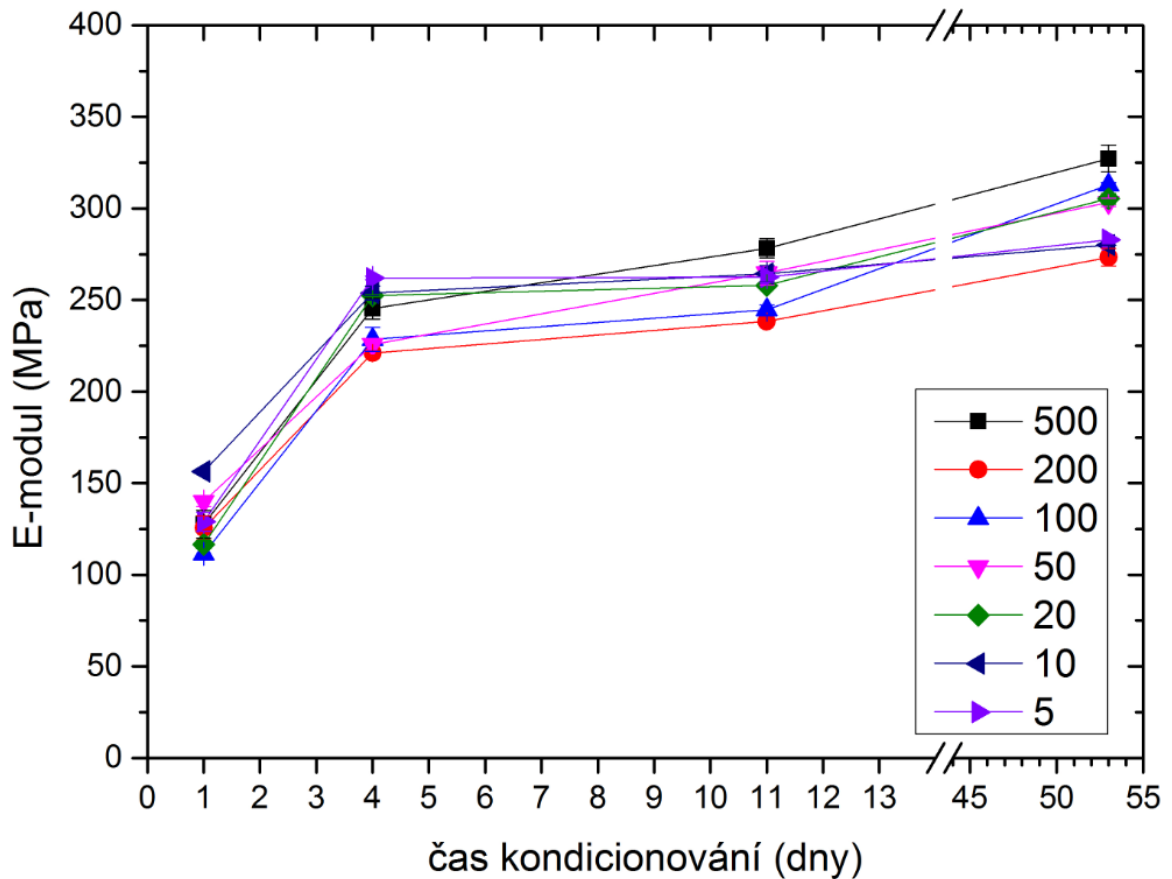
Tabulka 7. Průměrné hodnoty z měření DP 0401M

DP 0401M					
Rychlost dloužení [mm/min]	Dny měření od vyrobení	Napětí při 10% prodloužení [MPa]	E-modul [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
500	1	8,12	128	28,9	319
	4	18,2	245	27,9	266
	11	18,4	278	25,9	234
	53	22,2	327	23,3	134
200	1	7,14	125	29,1	307
	4	18,6	221	27,6	246
	11	18,4	238	27,5	254
	53	21,4	273	25,3	204
100	1	7,89	111	28,0	267
	4	17,8	229	27,7	243
	11	17,9	245	26,3	217
	53	21,1	313	27,9	201
50	1	7,54	140	25,3	228
	4	17,2	226	27,9	238
	11	17,6	265	29,3	254
	53	20,5	303	27,6	225
20	1	8,12	116	24,9	208
	4	16,9	252	29,4	244
	11	17,1	258	29,4	248
	53	20,4	305	28,2	229
10	1	9,06	156	30,9	279
	4	16,4	254	27,7	220
	11	16,8	264	29,0	235
	53	19,8	280	27,8	218
5	1	7,14	129	29,3	248
	4	16,1	262	27,2	201
	11	16,4	263	28,1	223
	53	20,0	283	26,3	223



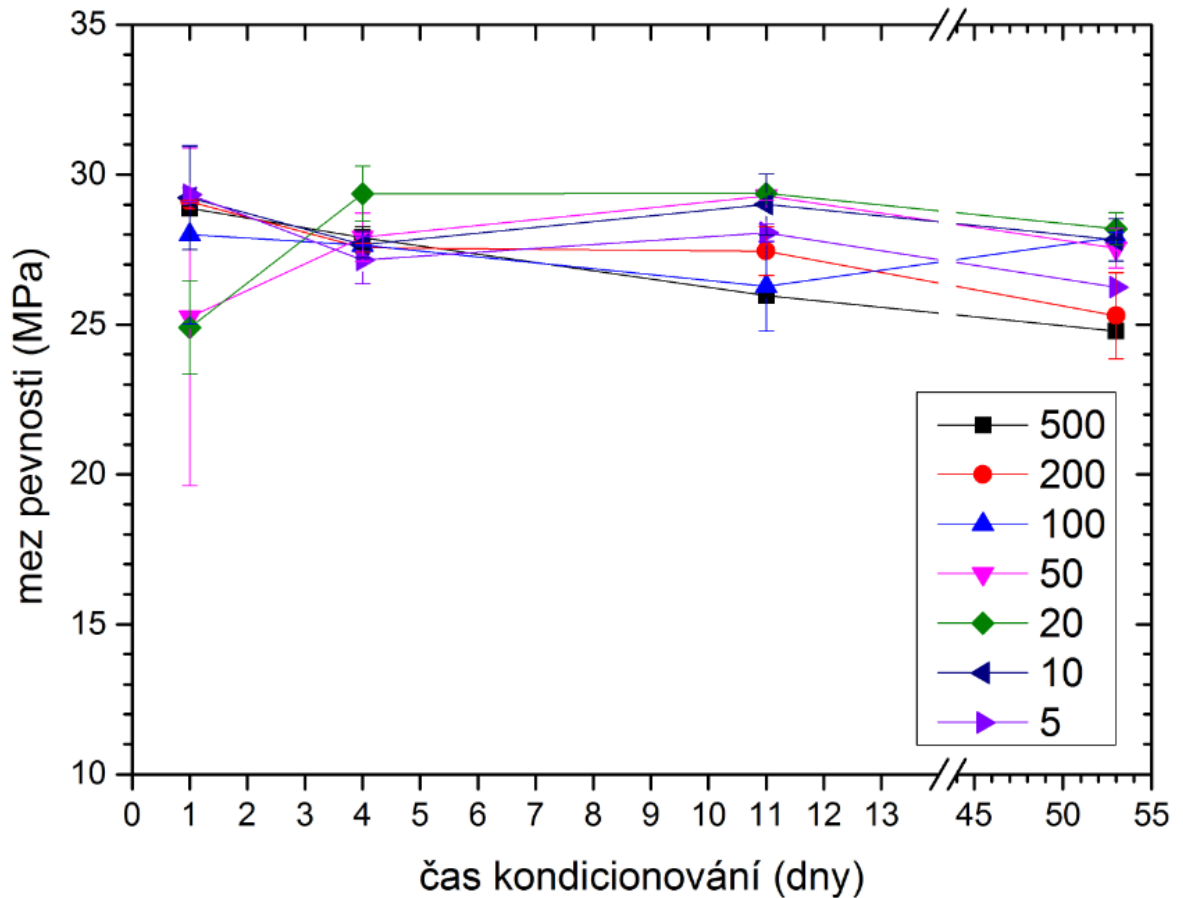
Graf 3. *Napětí při 10% prodloužení (DP 0401M)*

Z Grafu 3 je zjevné, že rychlost dloužení, neměla významný vliv na změnu napětí při 10% prodloužení. U všech rychlostí byl trend přibližně stejný. Co se zde ale projevilo, tak byla doba odležení a s tím spojená fázová transformace. Díky rostoucímu podílu stabilní fáze I se zvyšovalo napětí. Mezi 4 a 11 dnem odležení bylo napětí u jednotlivých rychlostí téměř beze změny vlivem pomalé transformace fáze I v tomto období, která se změnila z přibližné hodnoty 55 % na hodnotu 64 %. Opětovný nárůst napětí byl pozorován v 53 dnu odležení, kdy bylo dosaženo maximální transformace stabilní fáze I přes 82 %. Z toho je zřejmé, že velikost fáze I má přímý vliv na mechanické vlastnosti materiálu díky krystalickému uspořádání.



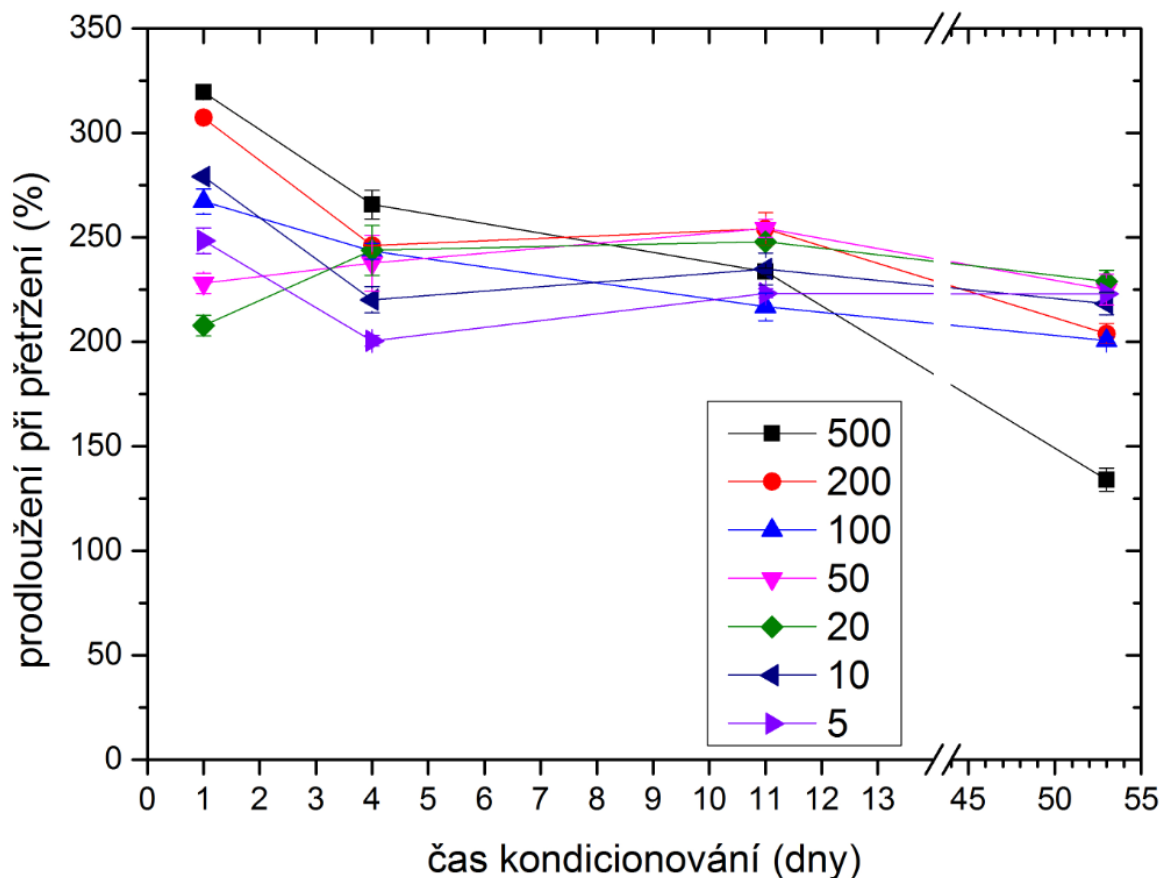
Graf 4. Modul pružnosti (DP 0401M)

Nejnižší modul prvního dne odležení (kondicionování) byl naměřen u rychlosti odtahu 100, jehož hodnota byla 111 MPa, nejvyšší potom u rychlosti odtahu 10 s hodnotou 156 MPa, jak je vidět v Grafu 4. U čtvrtého dne odležení byl pozorován skokový nárůst modulu u všech rychlostí odtahů. V dalších dnech byl nárůst modulu pozvolný, což korespondovalo s fázovou transformací tohoto materiálu. Při posledním měření, tedy 53 den odležení byl naměřen nejnižší modul 273 MPa u rychlosti odtahu 200 a nejvyšší modul 327 MPa u rychlosti odtahu 500. Rozdíl je tedy 54 MPa což je přibližně 20 % hodnoty nejnižšího modulu. Z výsledků měření je zřejmé, že rychlost odtahu neměla přímo úměrný vliv na velikost modulu. Ví se ale, že stabilní krystalická fáze I má vliv na mechanické vlastnosti materiálu, které souvisí i s nárůstem modulu pružnosti. To je především způsobeno velikostí a hustotou krystalů. Obdobně to bylo pozorováno i v diplomové práci pana Plška.



Graf 5. Pevnost při přetržení (DP 0401M)

Pevnost při přetržení v Grafu 5 charakterizuje maximální pevnost, které lze dosáhnout při namáhání materiálu tahem. U rychlostí odtahu 20 a 50 došlo v průběhu prvních dnů odležení k nárůstu pevnosti z prvotních ~ 25 MPa na ~ 29 MPa, poté došlo k poklesu. V případě rychlosti odtahu 500 byl trend pevnosti klesající po celou dobu odležení. Podobně tomu bylo i u rychlosti odtahu 100 s rozdílem, že při delší době odležení došlo k opětovnému nárůstu pevnosti navzdory trendů u ostatních rychlostí odtahu. Při rychlostech odtahu 5, 10 a 200 se střídal pokles s nárůstem a konečným poklesem pevnosti při přetržení. Tento děj koresponduje s průběhem modulu pružnosti a podílem stabilní krystalické fáze I. Obdobně zde platí, že hodnota meze pevnosti je spjata s velikostí a hustotou samotných krystalů.

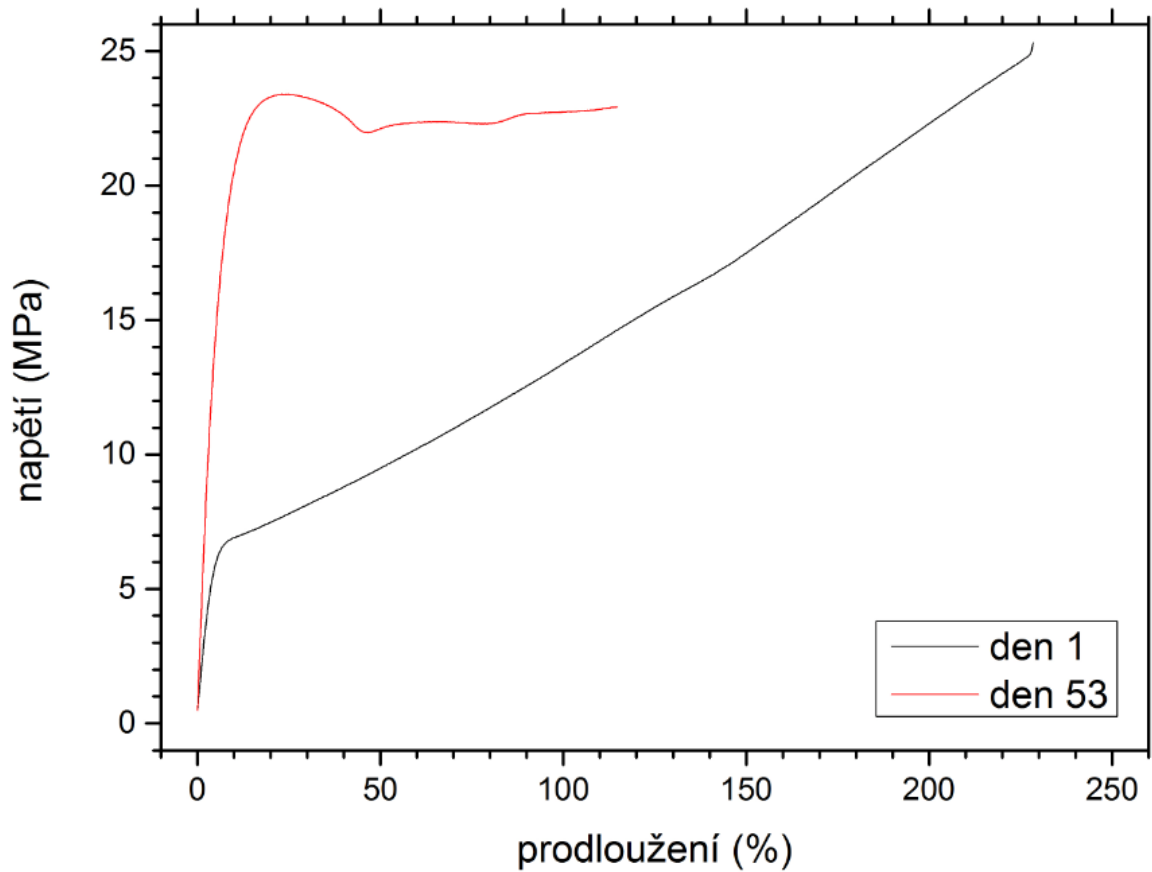


Graf 6. Prodloužení při přetržení (DP 0401M)

Dosažené prodloužení při přetržení, tedy maximální prodloužení je znázorněno v Grafu 6. Je zde vidět poměrně velký rozptyl u prvního dne odležení vzorků. Nejnižší hodnota prodloužení byla 208 % při rychlosti odtahu 20. Nejvyšší prodloužení 319 % bylo u rychlosti odtahu 500. S výjimkou posledního dne pozorování u rychlosti odtahu 500, se rozmezí maximálních a minimálních hodnot prodloužení zužovalo, ale jednotlivé rychlosti odtahu neměly pouze sestupný trend. Z počátku docházelo k poklesům prodloužení, poté mírnému navýšení a nakonec opět k poklesu. Pouze u rychlostí odtahu 500 a 100 byl pozorován neustálý pokles maximálního prodloužení, který korespondoval s modulem pružnosti. U rychlosti odtahu 20 je zajímavé, že po fázové transformaci, která dosahovala přes 82 % stabilní fáze I, bylo dosaženo vyššího prodloužení, než při transformaci se 45% obsahem fáze I. Jinak ale platil předpoklad, že zvýšený obsah stabilní fáze I bude vykazovat nižší poměrné prodloužení. Roli zde hraje i rychlost odtahu, kdy podobně jako u modulu pružnosti najdeme souvislost s relaxační dobou makromolekulárních řetězců. Pokud je rychlost odtahu nižší než čas

relaxace makromolekulárního řetězce, tak dochází k jeho rozplétání a tím snadnějšímu dloužení. Ale v případě, že je rychlost odtahu vyšší než čas relaxace makromolekulárního řetězce, tak nedochází k jeho snadnému rozplétání což má za následek zhoršení dloužení.

V Grafu 7, jsou tahové křivky, které nám zobrazují rozdíly chování prvního a posledního dne měření. Rychlost odtahu čelistí u toho měření byla 50 mm/minuta.

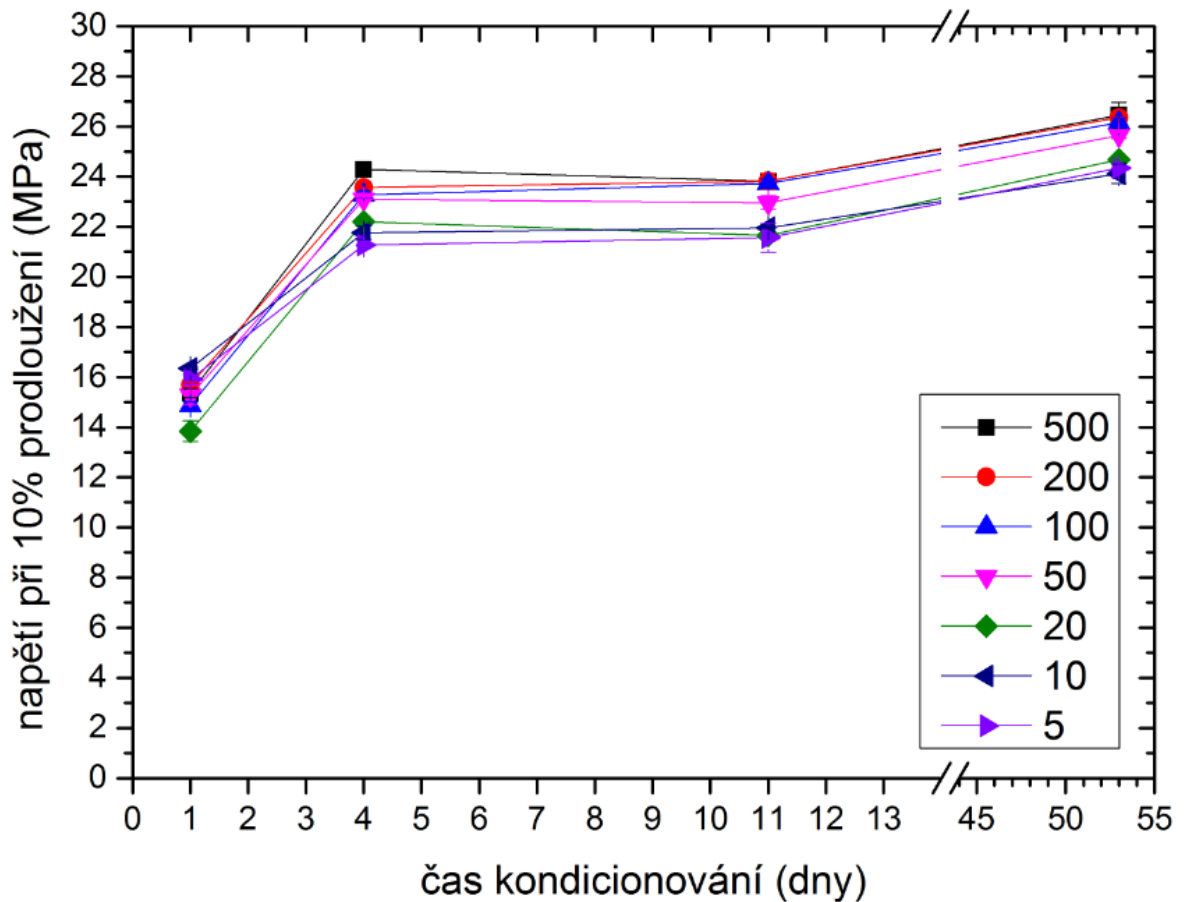


Graf 7. Tahová křivka DP 0401M

8.2 PB 0110M

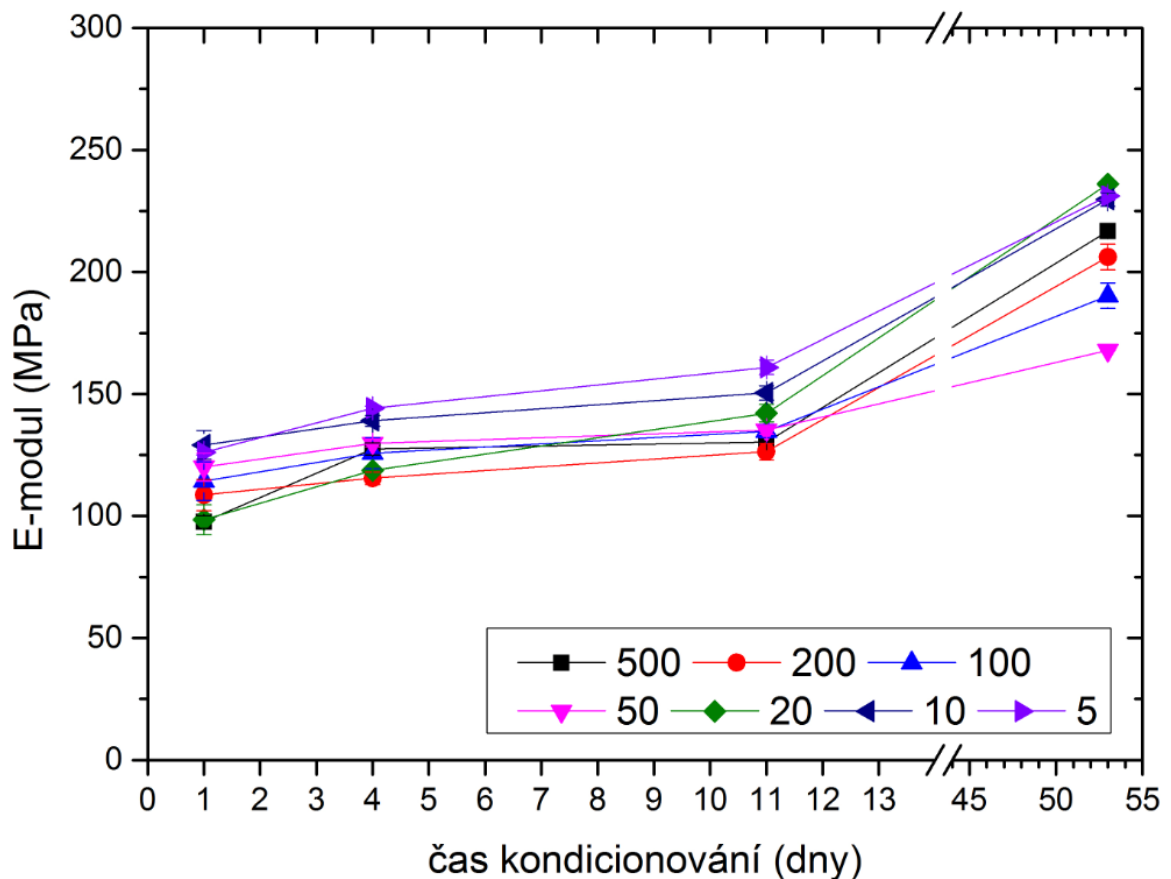
Tabulka 8. Průměrné hodnoty z měření PB 0110M

PB 0110M					
Rychlost dloužení [mm/min]	Dny měření od vyrobení	Napětí při 10% prodloužení [MPa]	E-modul [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
500	1	15,4	97,5	18,3	18,8
	4	24,3	128	28,9	22,5
	11	23,8	130	28,9	23,8
	53	26,4	217	31,5	24,9
200	1	15,7	109	19,6	22,9
	4	23,6	115	28,8	25,3
	11	23,8	126	29,5	25,9
	53	26,4	206	31,6	26,8
100	1	14,9	114	19,7	26,5
	4	23,3	126	29,3	28,5
	11	23,7	135	29,1	25,5
	53	26,2	190	31,8	28,2
50	1	15,3	120	20,2	28,5
	4	23,1	130	29,1	28,6
	11	23,0	135	28,8	27,5
	53	25,6	168	31,5	28,3
20	1	13,9	98,5	18,4	26,9
	4	22,2	119	29,2	29,1
	11	21,7	142	28,5	26,4
	53	24,7	236	31,0	29,3
10	1	16,4	129	23,2	29,9
	4	21,8	139	28,0	26,1
	11	22,0	150	28,9	28,3
	53	24,1	230	31,3	30,0
5	1	15,9	126	23,1	29,4
	4	21,3	144	28,3	27,2
	11	21,6	161	29,1	28,9
	53	24,3	231	31,2	30,6



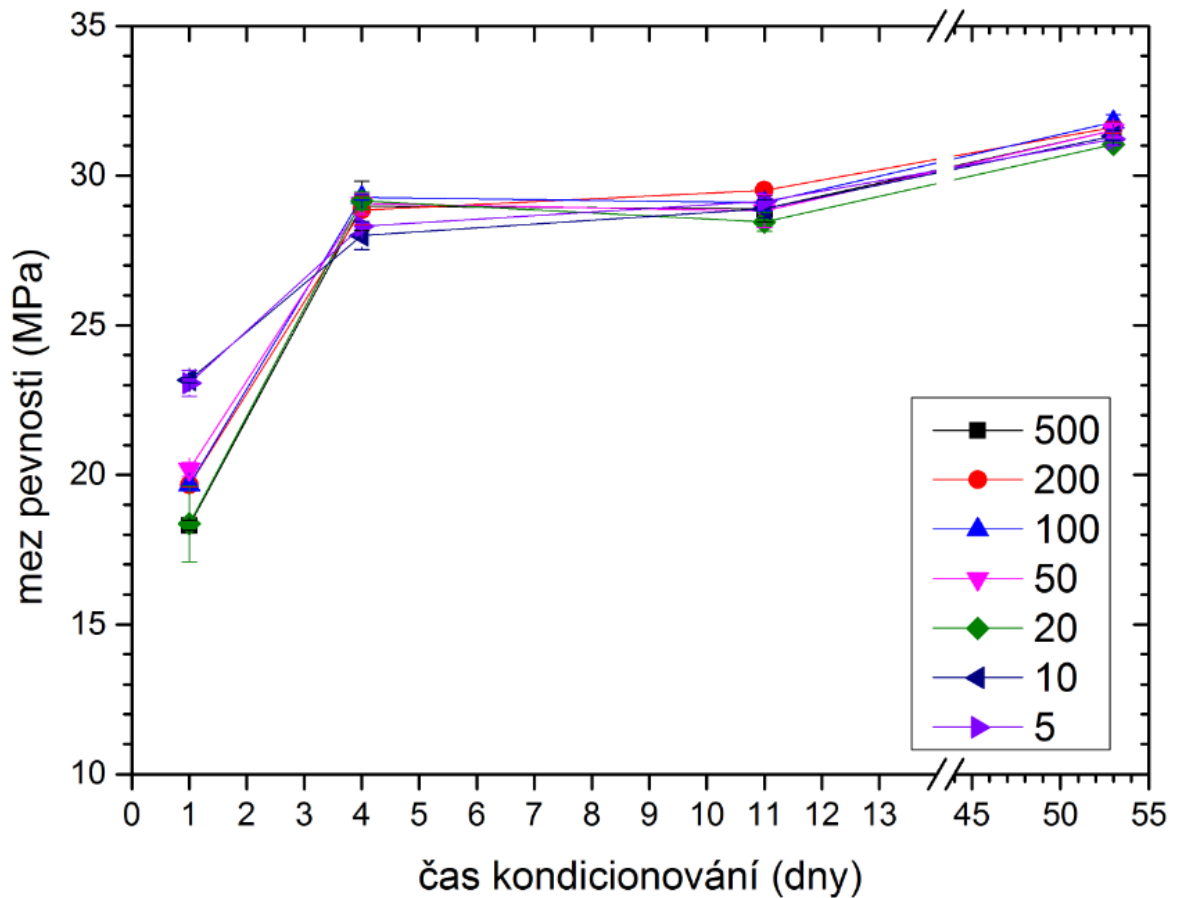
Graf 8. Napětí při 10% prodloužení (PB 0110M)

Stejně jako tomu bylo u DP 0401M, tak i zde v Grafu 8 můžeme vidět, že na napětí při 10% prodloužení rychlost odtahu neměla významný vliv. V prvních dnech odležení došlo u jednotlivých rychlostí odtahů, ke skokovému nárůstu napětí, které bylo po určitou dobu téměř konstantní. Při porovnání s výsledky rentgenografie je vidět, že toto napětí koresponduje s průběhem změny obsahu krystalické fáze I, kde došlo k rychlé transformaci ve velkém objemu během prvních dvou dnů od vyrobení vzorků. Po několika denní stagnaci se mezi 7 a 15 dnem transformace ustálila na konečné hodnotě 93,4–93,5 %. Opět můžeme konstatovat, že velikost stabilní fáze I má přímý vliv na mechanické vlastnosti materiálu díky krystalickému uspořádání.



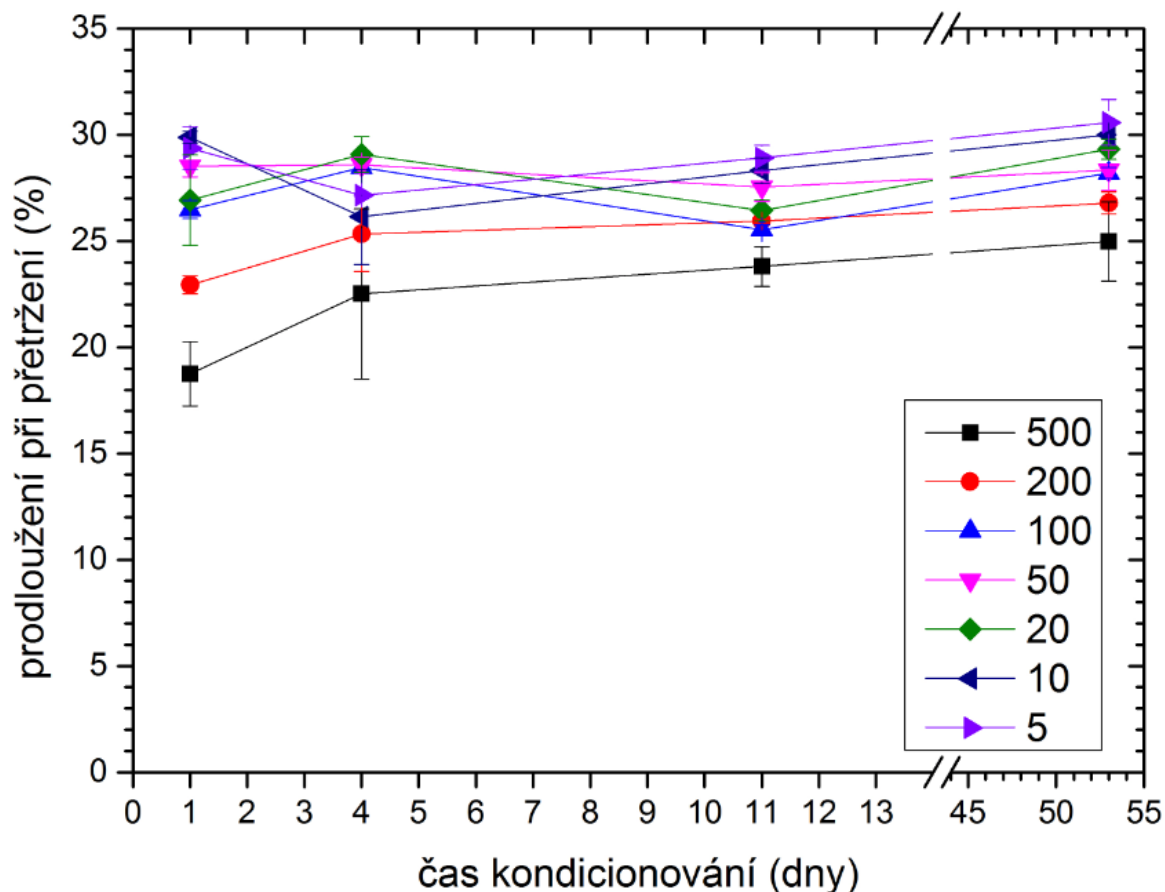
Graf 9. Modul pružnosti (PB 0110M)

Modul pružnosti v Grafu 9 vykazuje velmi pozvolný nárůst do jedenáctého dne odležení, což koresponduje s přechodem krystalické fáze I. U měření v 54 dnu odležení byly hodnoty modulu překvapivě mnohem větší, než by se dalo očekávat v porovnání se změnou krystalické fáze, která už nevykazovala téměř žádné změny mezi 7 a 37 dnem odležení, kde už byl předpoklad, že v 37 dnu odležení je transformace ukončena. Při posledním měření byla nejnížší hodnota modulu 168 MPa u rychlosti odtahu 50 a nejvyšší hodnota modulu 236 MPa u rychlosti odtahu 20. Rozdíl mezi těmito moduly byl 68 MPa což je přibližně 40 % hodnoty nejnížšího modulu. Podobně jako u DP 0401M se zdá, že rychlost odtahu neměla přímo úměrný vliv na velikost modulu. Každopádně určitý vliv rychlosti odtahu na modul byl pozorován, protože je v grafu vidět poměrně velký rozptyl hodnot. Opět platí to co u DP 0401M, že hodnota modulu pružnosti je závislá na obsahu krystalické fáze, velikosti a hustotě krystalů.



Graf 10. Pevnost při přetržení (PB 0110M)

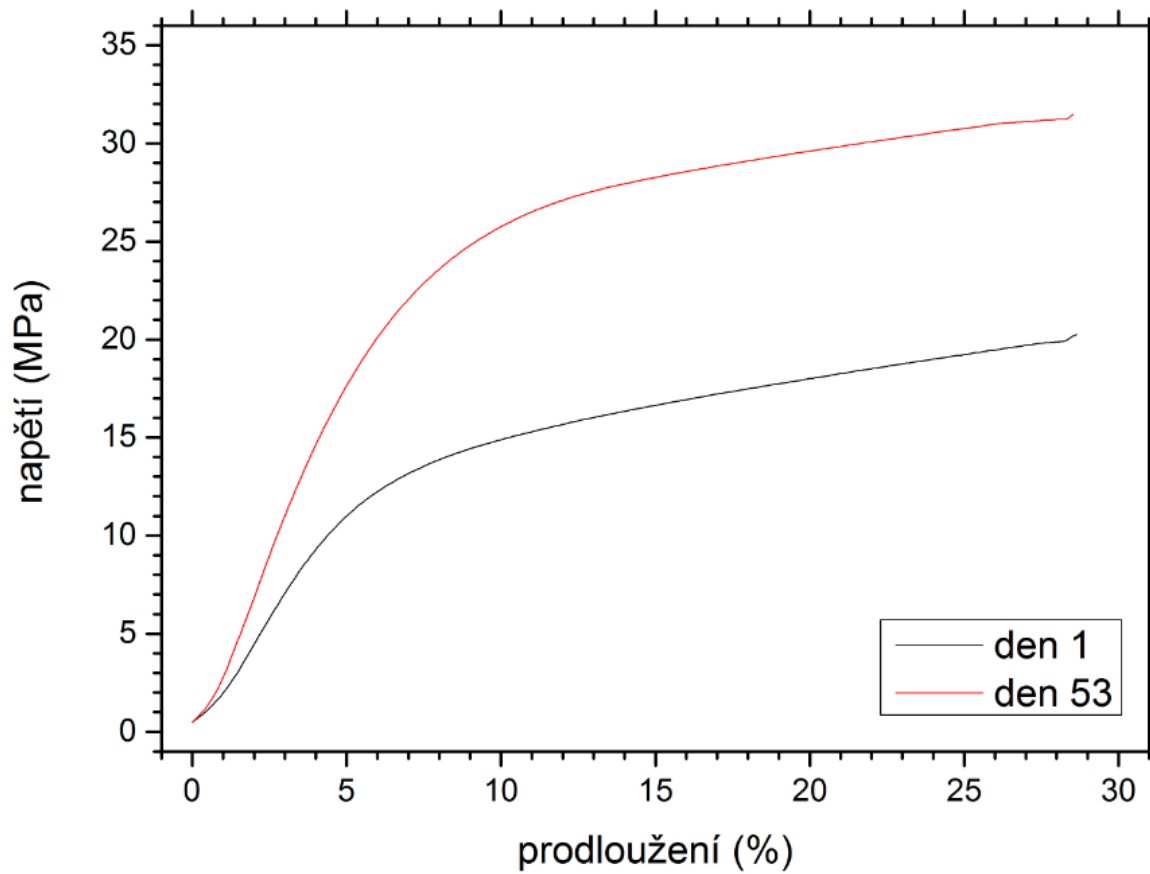
Průběh pevnosti při přetržení v Grafu 10 vykazuje velmi podobné chování u všech rychlostí odtahů. Snad jen z počátku, kdy ještě docházelo, k větším změnám transformace fází můžeme pozorovat odlišné chování (dosažené hodnoty) pevnosti při přetržení. S ustalováním transformace fází se zmenšoval rozdíl v hodnotách pevnosti při přetržení u jednotlivých rychlostí. Jako by tedy rychlost odtahu neměla vliv na hodnotu pevnosti při přetržení. Na rozdíl od DP 0401M zde došlo k navýšení hodnot na mezi pevnosti u všech rychlostí odtahu. Pravděpodobně vlivem nižšího modulu pružnosti, a také určitě vlivem obsahu stabilní krystalické fáze I, jejíž hodnota byla přes 93.



Graf 11. Prodloužení při přetržení (PB 0110M)

Na rozdíl od DP 0401M což je rovněž homo-polymer jako PB 0110M bylo dosahováno jen velmi malého prodloužení, jak je vidět v Grafu 11. Rovněž si můžeme všimnout, že u všech vzorků, kromě vzorku s rychlostí odtahu 50, došlo k velmi malému nárůstu hodnot prodloužení za sledované období. Napříč rychlostmi se prodloužení při přetržení pohybovalo v ~ rozmezí 25–30 % přičemž ve sledovaném období neustále v tomto rozmezí kolísalo. Podíl stabilní krystalické fáze I byl natolik velký, že prakticky u žádné rychlosti odtahu nedovolil velké prodloužení. To znamená, že makromolekulární řetězce byly silně uspořádány a jen stěží se rozplétaly. Důsledkem toho docházelo ke kumulaci napětí, které mělo za následek přetržení zkušebního vzorku a ne jeho výraznému prodloužení.

V Grafu 12, jsou tahové křivky, které nám zobrazují rozdíly chování prvního a posledního dne měření. Rychlost odtahu čelistí u toho měření byla 50 mm/minuta.

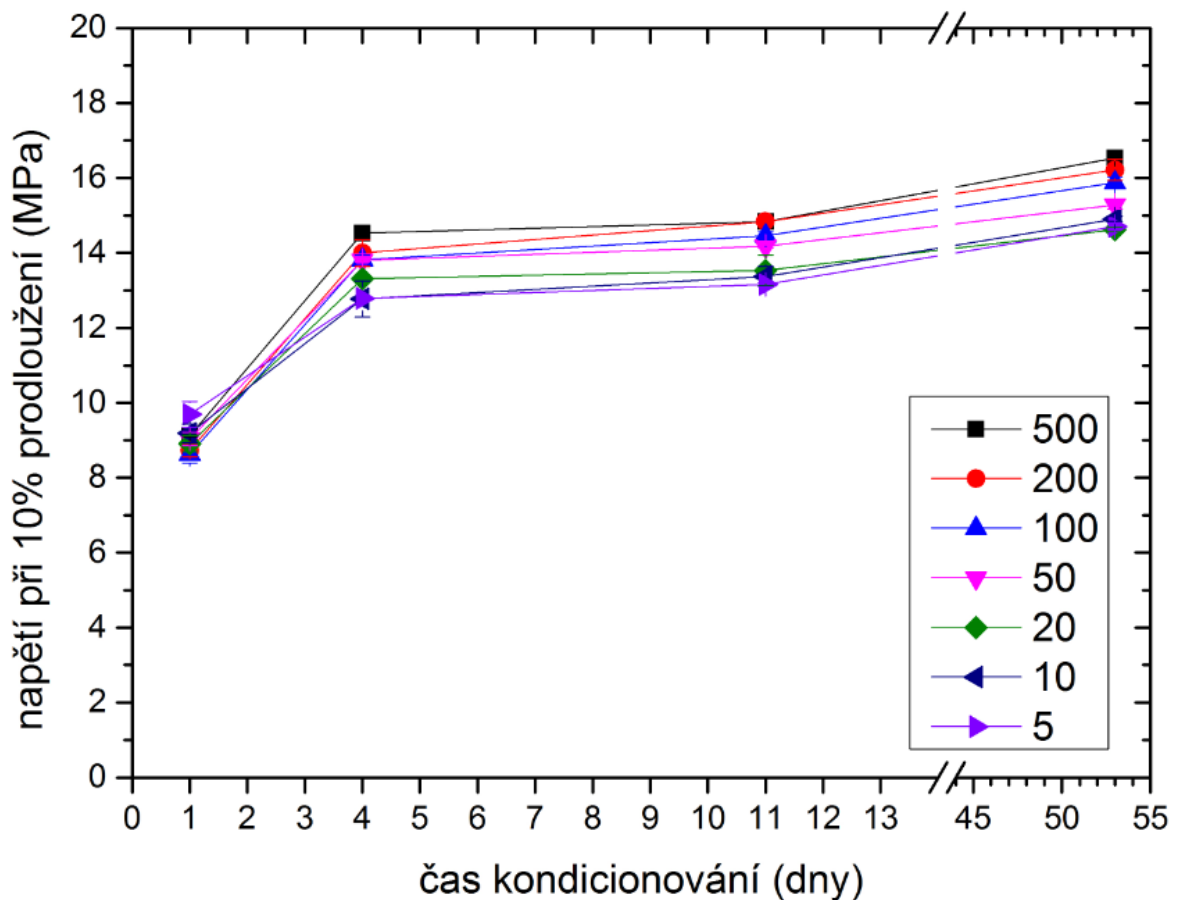


Graf 12. Tahová křivka PB 0110M

8.3 PB 8340M

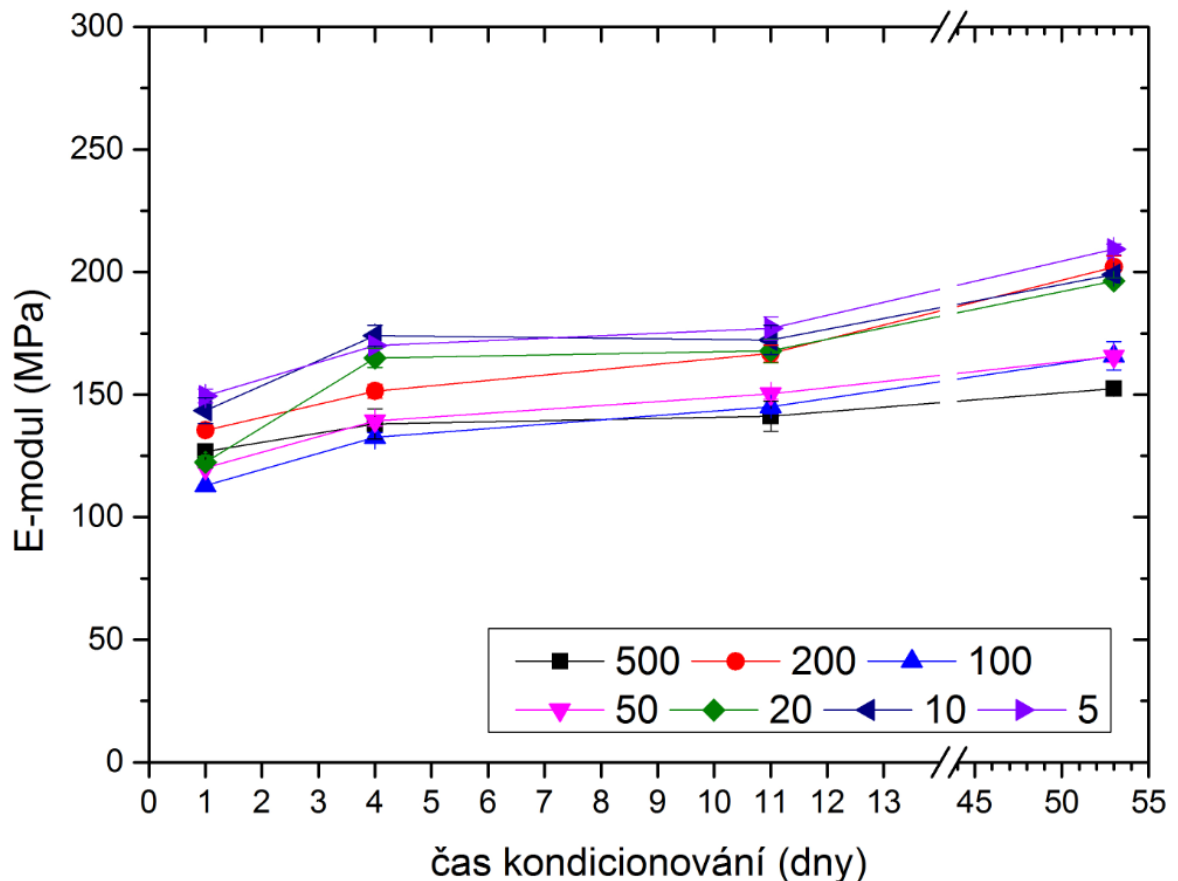
Tabulka 9. Průměrné hodnoty z měření PB 8340M

PB 8340M					
Rychlost dloužení [mm/min]	Dny měření od vyrobení	Napětí při 10% prodloužení [MPa]	E-modul [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
500	1	9,12	127	22,0	261
	4	14,5	138	19,7	135
	11	14,8	141	20,1	132
	53	16,5	152	20,3	131
200	1	8,7	135	20,1	202
	4	14,0	151	20,2	146
	11	14,8	167	21,6	145
	53	16,2	202	21,4	138
100	1	8,63	113	21,1	200
	4	13,8	132	20,7	156
	11	14,5	145	21,8	161
	53	15,9	166	21,9	147
50	1	9,22	120	21,1	169
	4	13,8	139	21,0	140
	11	14,2	150	22,2	153
	53	15,3	166	22,3	155
20	1	8,92	122	22,3	181
	4	13,3	165	21,8	139
	11	13,5	168	22,9	150
	53	14,6	196	21,9	137
10	1	9,19	144	22,8	176
	4	12,8	174	21,6	143
	11	13,4	172	22,4	141
	53	14,9	199	22,6	144
5	1	9,70	149	22,3	161
	4	12,8	170	22,0	145
	11	13,2	177	22,8	145
	53	14,7	209	22,7	146



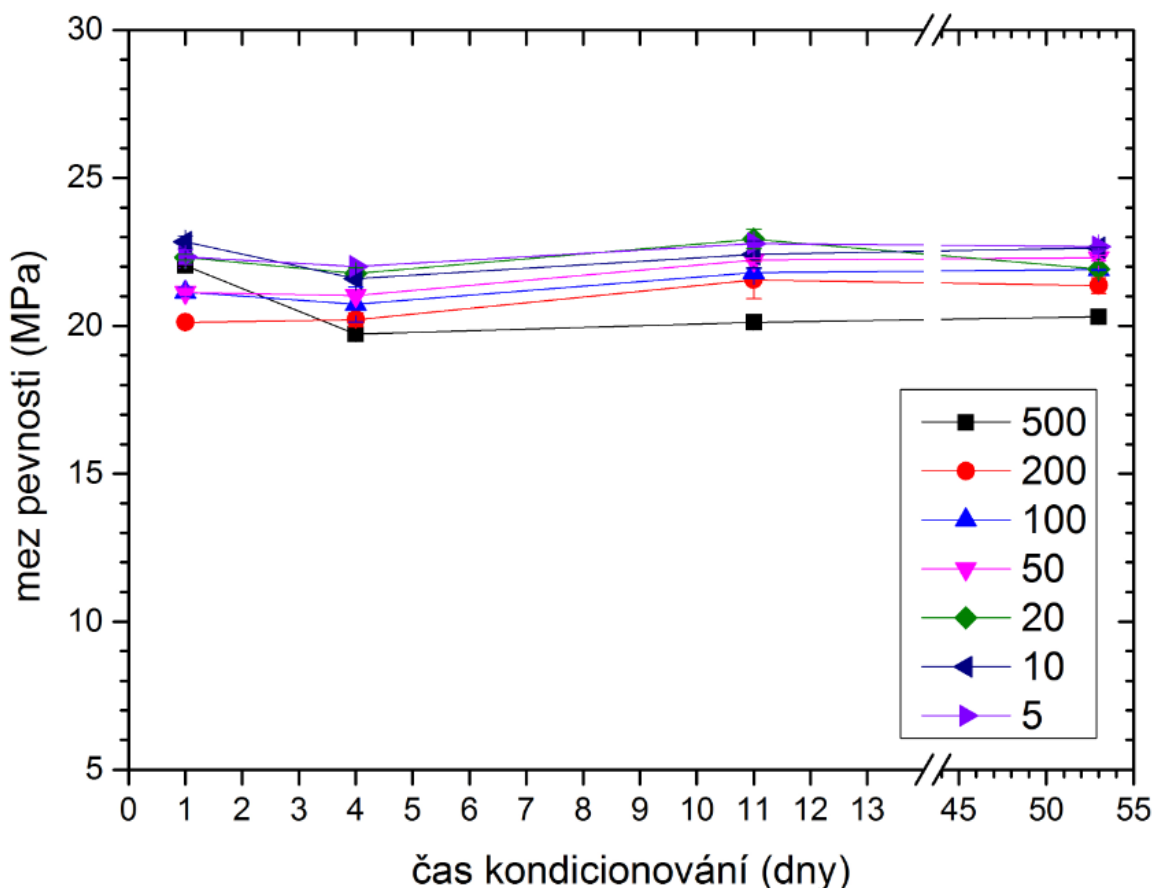
Graf 13. *Napětí při 10% prodloužení (PB 8340M)*

I když se v tomto případě jedná o náhodný kopolymer PB-1, tak je z Grafu 13 vidět, že průběh napětí při 10% prodloužení je velmi podobný průběhu u předchozích homopolymerů s rozdílem, že se pohybuje v nižších hodnotách. Z počátku se hodnoty napětí pohybovaly v rozmezí přibližně 9–10 MPa při různých rychlostech odtahu. Po ustálení transformace krystalických fází, se hodnota napětí pohybovala v rozmezí přibližně 15–17 MPa. V grafu je vidět, že rychlost odtahu má určitý vliv na toto napětí, ale dalo by se říci, že jen velmi malý až zanedbatelný. Vezmeme-li okrajové hodnoty, tedy rychlost odtahu 5 a 500, tak rozdíl v napětí jsou necelé 2 MPa což je přibližně 12 % přičemž rychlost odtahu se změnila o 10 000 %. Tento kopolymer měl podobný průběh napětí jako homo-polymer DP 0401M jen v nižších hodnotách. Jde tedy podobně konstatovat, že velikost stabilní krystalické fáze I má přímý vliv na mechanické vlastnosti materiálu díky krystalickému uspořádání makromolekulárních řetězců.



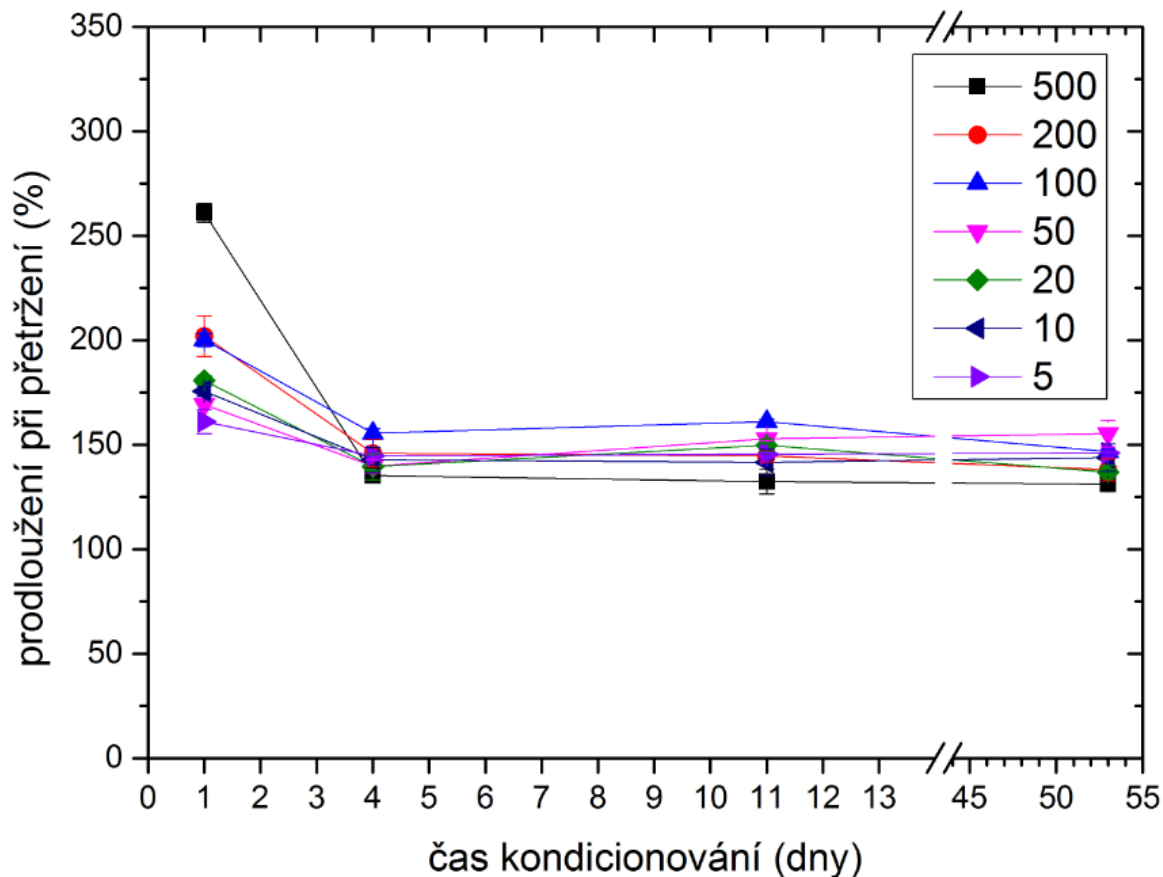
Graf 14. Modul pružnosti (PB 8340M)

Jak je vidět v Grafu 14, tak bychom mohly modul pružnosti rozdělit do dvou skupin a to rychlost odtahu 5–20 a 50–500 s výjimkou rychlosti 200, při které se modul pružnosti z počátku svým chováním přiklání k vyšším rychlostem odtahu, ale v druhé polovině sledovaného období dosahoval hodnot, které náleželi nižším rychlostem odtahu. Z výsledů posledního dne měření, kde byla ukončena transformace fází, se dá říci, že rychlost odtahu ovlivňuje hodnotu modulu. Při rychlosti odtahu 50, 100 a 500 se modul pružnosti pohyboval v rozmezí 152–166 MPa a u rychlostí odtahu 5, 10, 20 a 200 byl modul v rozmezí 196–209 MPa. Zajímavé je, že největší modul byl naměřen u nejnižší rychlosti odtahu a nejmenší modul byl naměřen u nejvyšší rychlosti odtahu. To by v tomto případě mohlo poukazovat na to, že při nízkých hodnotách rychlosti odtahu můžeme dosáhnout vyššího modulu pružnosti a naopak, což je odlišné od modulu u homo-polymeru DP 0401M kde byl podíl stabilní krystalické fáze I necelých 83 %. Zde byl podíl stabilní fáze I 88 %, tudíž se dá předpokládat, že zbylých 12 % nestabilní fáze II se mnohem více podepsalo na mechanických vlastnostech tohoto materiálu při různých rychlostech odtahu.



Graf 15. Pevnost při přetržení (PB 8340M)

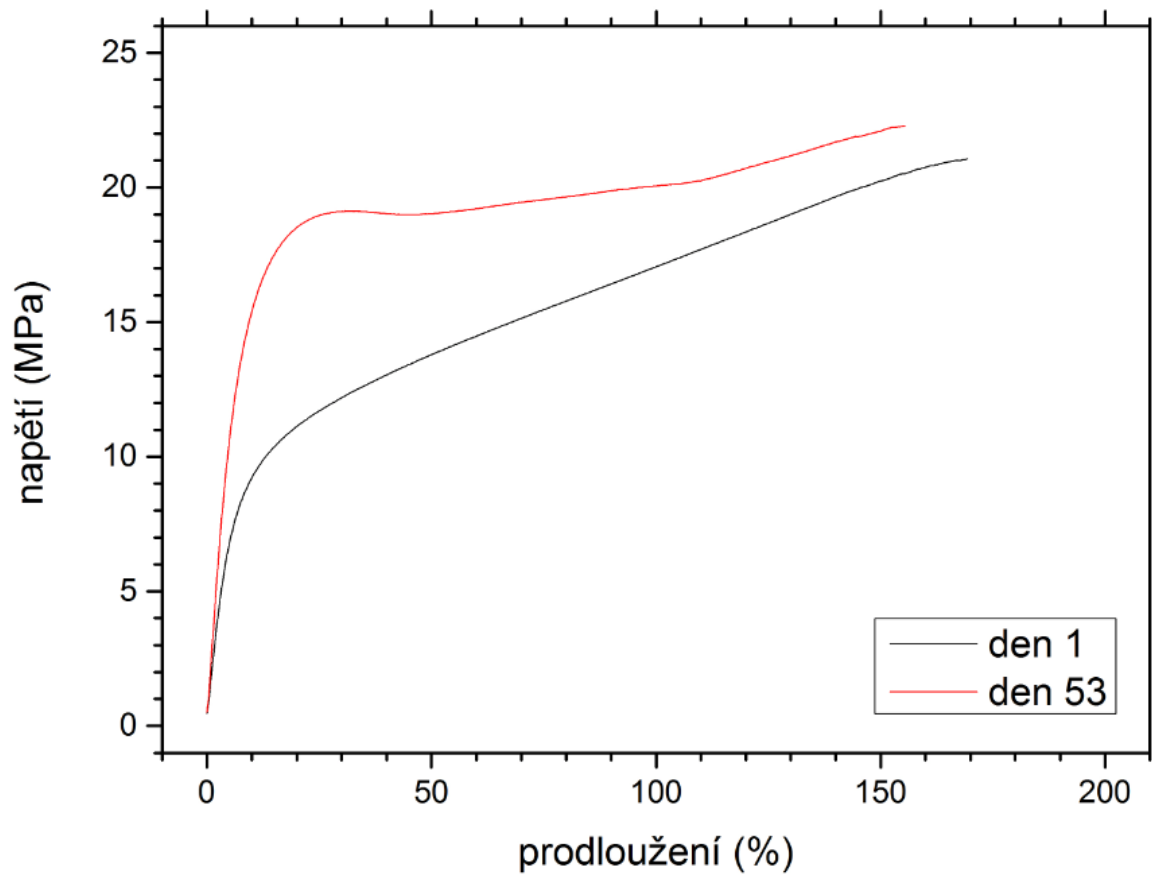
Stejně jako u napětí při 10% prodloužení by se i tady dalo říci, že rychlost odtahu nemá významný vliv na pevnost při přetržení. V Grafu 15 vidíme, že dosahovaná pevnost v prvním dnu měření není seřazena do pomyslného pořadí dle rychlosti odtahu. Jsou zde vidět značné variace. Nic méně v 53 dnu pozorování se hodnoty pevnosti seřadili dle rychlosti odtahu s výjimkou rychlosti odtahu 20. Pokud bychom opět vzali mezní hodnoty, které náleží rychlostem odtahů 5 a 500 a udělaly obdobný přepoččet jako u napětí při 10% prodloužení, tak bychom dospěli k závěru, že rychlost odtahu má zanedbatelný vliv na pevnost při přetržení. Celkově se rovněž hodnoty napětí při přetržení mezi prvním a posledním dnem měření moc nezměnily, což bylo zřejmě díky transformaci fáze I, která už první den měření dosahovala 84 %. To znamená, že makromolekulární řetězce byly silně uspořádány do krystalických struktur už od prvního dne měření.



Graf 16. Prodloužení při přetržení (PB 8340M)

Prodloužení při přetržení celkem koresponduje s modulem pružnosti a transformací krystalické fáze I, jak je vidět v Grafu 16. U rychlosti odtahu 500 se po prvním měření zdálo, že rychlost odtahu v tomto případě bude mít vliv na prodloužení při přetržení. Další měření, ale ukázala, že po dokončení transformace jsou rozdíly v modulech malé a navíc jejich hodnoty nejsou odstupňovány dle rychlostí odtahů. Po konečné transformaci krystalické fáze se hodnoty modulu pohybovaly v rozmezí 131–155 MPa prakticky nezávisle na rychlosti odtahu. To může znamenat, že rozplétání makromolekulárních řetězců probíhalo přibližně stejně u všech rychlostí dloužení, anebo zde mohl být vyšší podíl amorfni složky, která zlepšovala celkové dloužící vlastnosti materiálu.

V Grafu 17, jsou tahové křivky, které nám zobrazují rozdíly chování prvního a posledního dne měření. Rychlost odtahu čelistí u toho měření byla 50 mm/minuta.

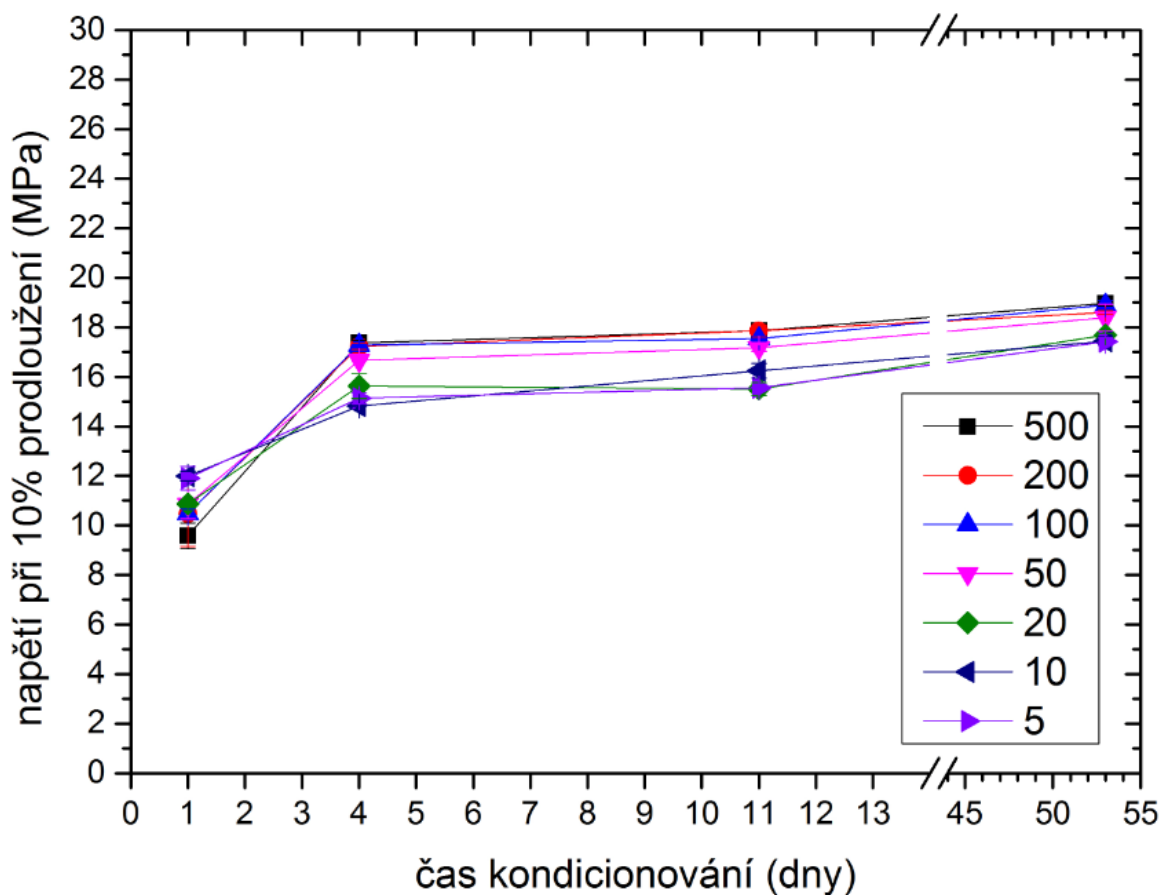


Graf 17. Tahová křivka PB 8340M

8.4 PB 8640M

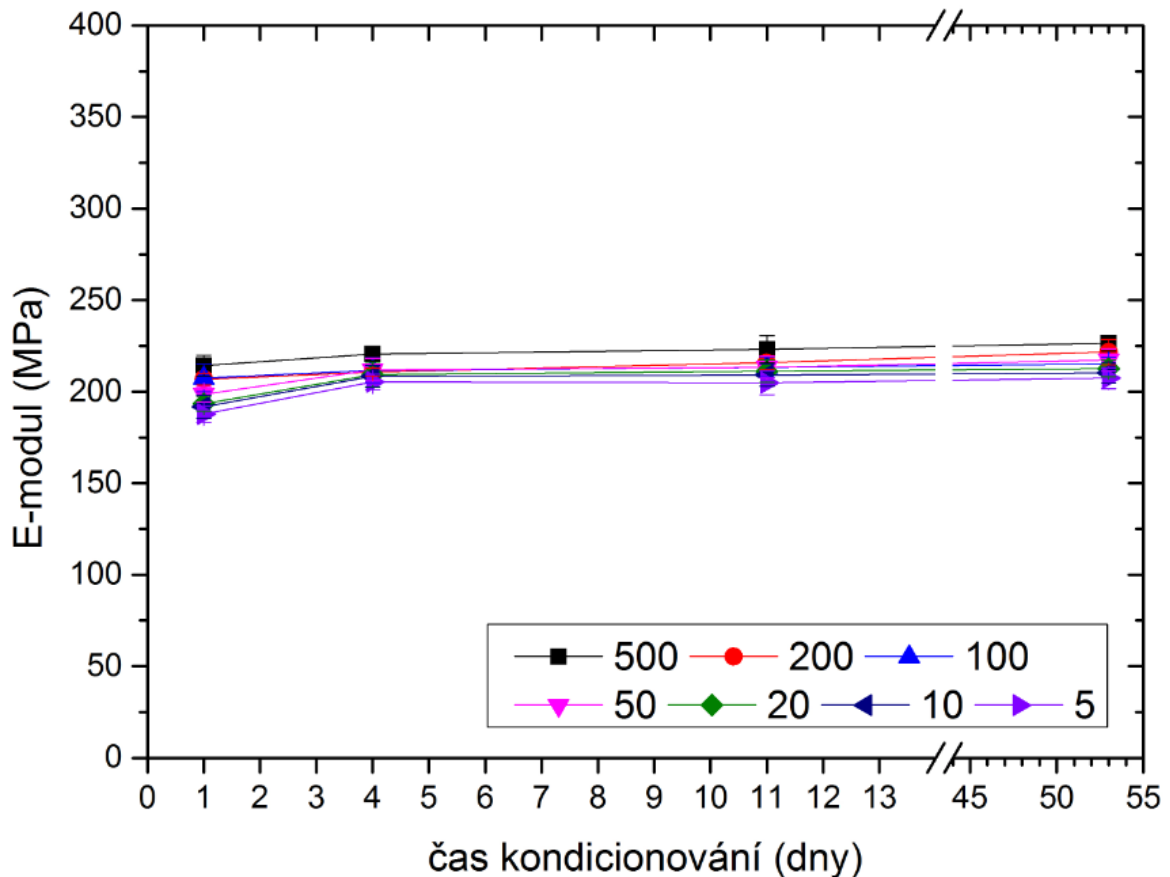
Tabulka 10. Průměrné hodnoty z měření PB 8640M

PB 8640M					
Rychlost dloužení [mm/min]	Dny měření od vyrobení	Napětí při 10% prodloužení [MPa]	E-modul [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
500	1	9,58	214	17,4	34,7
	4	17,4	221	24,3	34,6
	11	17,9	223	24,1	30,4
	53	18,9	227	25,2	29,3
200	1	10,5	207	16,9	40,1
	4	17,2	211	23,6	33,8
	11	17,9	216	24,2	34,7
	53	18,6	222	25,5	35,7
100	1	10,5	208	16,8	44,4
	4	17,3	212	24,2	35,7
	11	17,6	213	23,8	33,9
	53	18,9	215	25,4	34,2
50	1	10,9	199	17,9	47,8
	4	16,7	212	23,5	34,9
	11	17,2	213	23,7	33,4
	53	18,4	217	25,0	33,9
20	1	10,9	193	17,5	41,5
	4	15,6	209	23,5	35,9
	11	15,5	211	23,6	35,1
	53	17,7	213	24,9	35,9
10	1	11,9	192	19,9	43,2
	4	14,8	208	23,7	38,0
	11	16,3	209	24,1	37,1
	53	17,4	210	24,8	36,4
5	1	11,9	188	20,7	48,2
	4	15,1	205	23,9	39,9
	11	15,6	205	24,3	41,3
	53	17,4	207	25,2	41,1



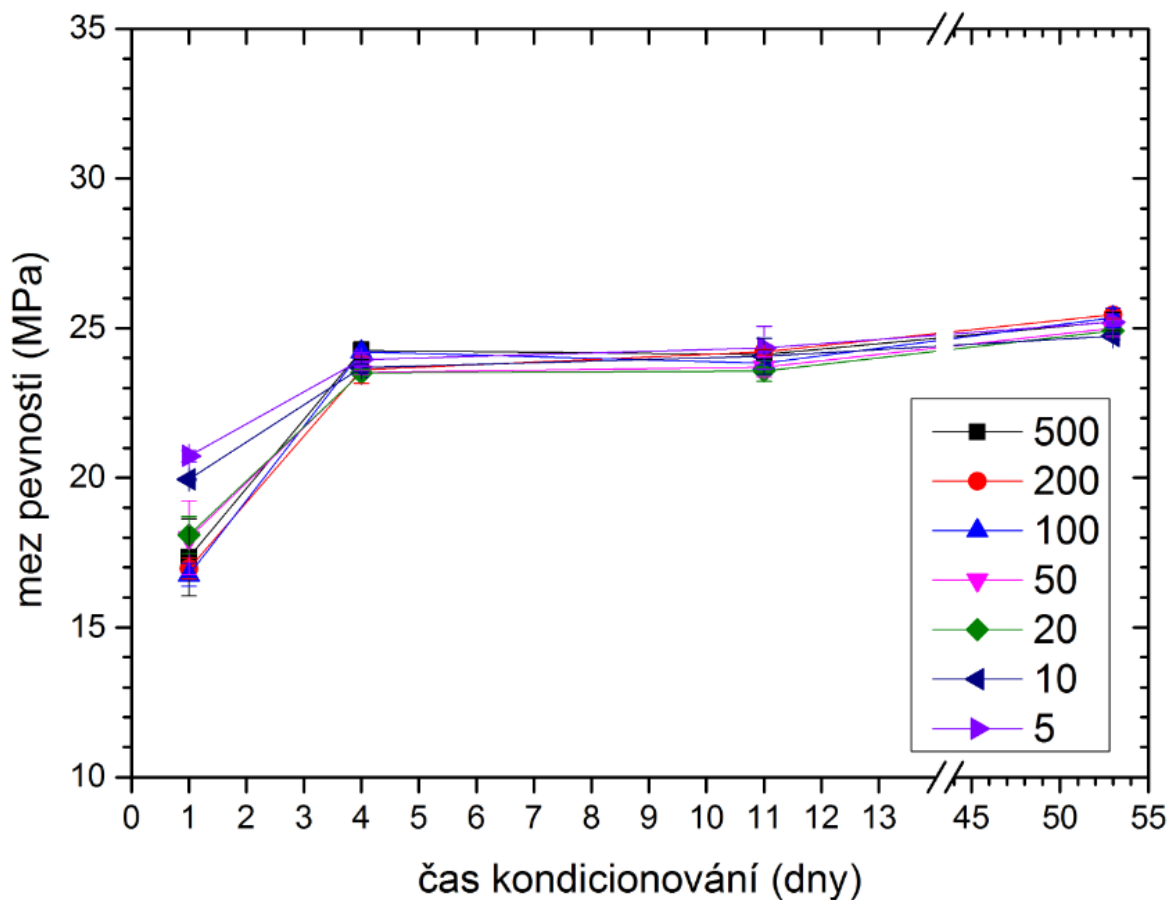
Graf 18. *Napětí při 10% prodloužení (PB 8640M)*

Stejně jako u předchozích materiálů, tak i zde se nedá hovořit o nějaké velké závislosti mezi rychlostí odtahu a napětím při 10% prodloužení jak je vidět v Grafu 18. Za zmínku ale určitě stojí změna pozic krajních hodnot rychlostí odtahů a jejich dosaženého napětí. V prvním dnu odležení, kdy byl obsah stabilní krystalické fáze I necelých 92 %, je hodnota napětí u rychlosti odtahu 500 nižší než hodnota napětí u rychlosti odtahu 5. To se v průběhu dalších dnů odležení změnilo a nakonec nejvyššího napětí při 10% prodloužení bylo naměřeno u rychlosti odtahu 500 a nejnižšího napětí bylo naměřeno u rychlosti odtahu 5. Ovšem i v tomto případě, byl rozdíl naměřených napětí příliš malý a v porovnání s rozdílem rychlostí odtahů zanedbatelný. Celkově došlo k nárůstu napětí mezi prvním a posledním dnem odležení, přičemž došlo ke zvýšení podílu krystalické fáze I o pouhé 2 % za toto období. Je ale patrné, že velikost stabilní krystalické fáze I má přímý vliv na mechanické vlastnosti materiálu vlivem silného krystalického uspořádání makromolekulárních řetězců.



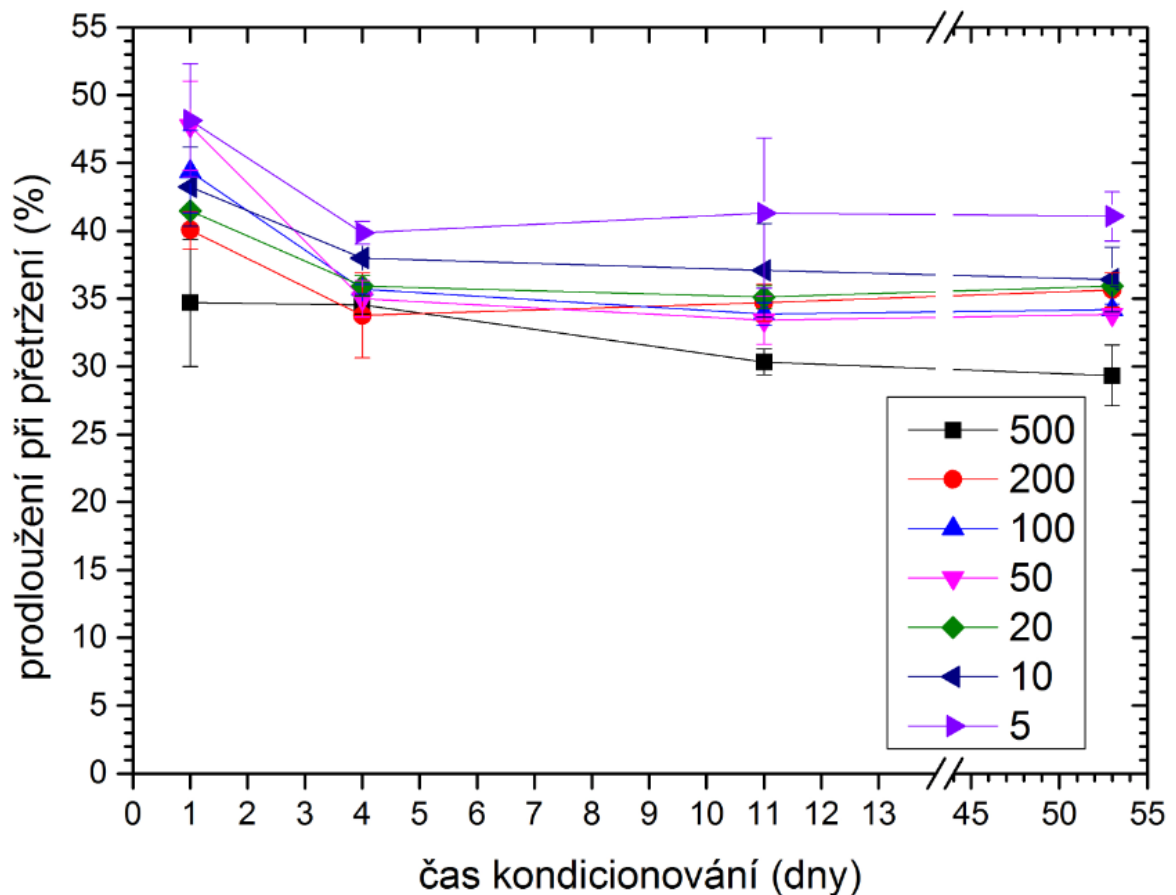
Graf 19. Modul pružnosti (PB 8640M)

V Grafu 19 vidíme, jak modul pružnosti ukázkově koresponduje s transformací krystalické fáze I, která v prvním dnu odležení dosáhla hodnoty téměř 92 % a v průběhu dalších dnů se jen pozvolna zvyšovala až na konečnou hodnotu blížící se 94 %. V 53 dnu odležení byla hodnota modulu 227 MPa u rychlosti odtahu 500 a 207 MPa u rychlosti odtahu 5. U všech rychlostí odtahu byl průběh modulu téměř lineární, bez extrémů. Při pohledu na jednotlivé křivky se dá konstatovat, že rychlost odtahu má vliv na hodnotu modulu, ale jedná se o malé rozdíly v poměru s rozdíly v rychlostech odtahů. Opět jako u všech předchozích materiálů a jejich modulů bychom našli souvislost v krystalech, jejich velikostí a hustotou.



Graf 20. Pevnost při přetržení (PB 8640M)

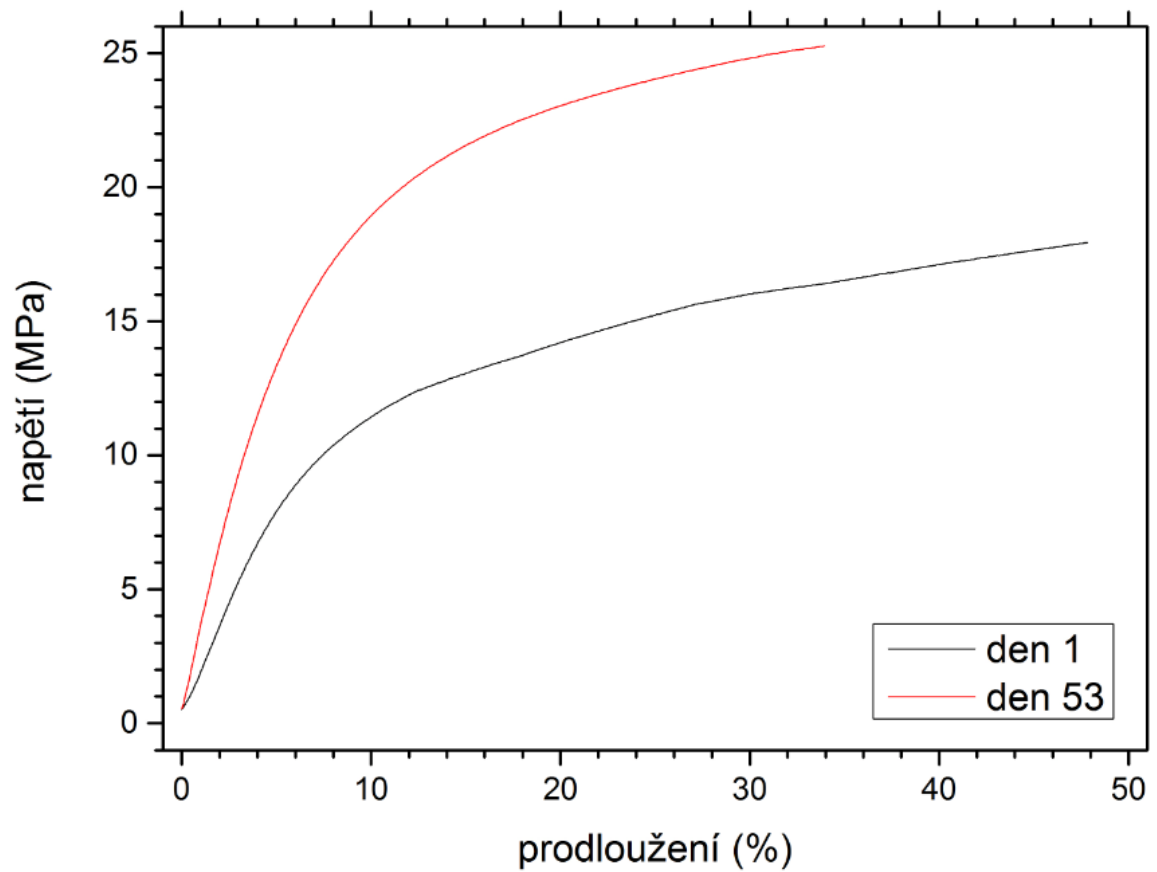
Zatím co při prvním měření nabývala pevnost při přetržení různých hodnot, jak je patrné z Grafu 20, tak v dalším měření, tedy čtvrtého dne odležení už došlo téměř ke sjednocení dosažených hodnot pevnosti při různých rychlostech odtahů. Pevnost při přetržení se nakonec pohybovala v oblasti velmi blízké hodnotě 25 MPa u všechny rychlosti odtahu. V tomto případě se dá vyloučit souvislost mezi rychlostí odtahu a pevností při přetržení. Vliv stabilní krystalické fáze I byl natolik silný, že ani velmi rozdílné rychlosti odtahu jako byly 5 a 500 nedokázali ovlivnit mez pevnosti.



Graf 21. *Prodloužení při přetržení (PB 8640M)*

Zajímavé hodnoty byly naměřeny u prodloužení při přetržení znázorněné v Grafu 21. Zatím co u rychlostí odtahů 10–200 bylo dosaženo podobných hodnot prodloužení, hlavně po dokončení transformace fází, tak u mezních rychlostí odtahu byl poměrně výrazný rozdíl. Jak bylo zmíněno u měření pevnosti při přetržení, tak všechny rychlosti odtahu vykazovali blízké hodnoty 25 MPa. U rychlosti odtahu 500 mělo prodloužení při přetržení hodnotu přibližně 29 %, zatím co při rychlosti odtahu 5 mělo prodloužení při přetržení hodnotu 41,1 %. Možná by se to dalo vysvětlit uvolněnou tepelnou energií při namáhání, která měla možnost u tak malé rychlosti odtahu (namáhání) ohřívat vzorek v celém objemu a tím zvýšit jeho tažnost. Nebo se rovněž nabízí varianta, že díky pomalému odtahu měly makromolekulární řetězce dostatečný čas k uvolnění napětí a tím dosažení vyšší tažnosti.

V Grafu 22, jsou tahové křivky, které nám zobrazují rozdíly chování prvního a posledního dne měření. Rychlost odtahu čelistí u toho měření byla 50 mm/minuta.



Graf 22. Tahová křivka PB 8640M

8.5 Srovnání naměřených a deklarovaných hodnot

Při porovnání naměřených hodnot modulu pružnosti, pevnosti při přetržení a prodloužení při přetržení s hodnotami z materiálových listů, jak je vidět v Tabulce 11, tak prakticky u žádného materiálu nebylo dosaženo těchto deklarovaných hodnot. Snad jen pevnost při přetržení u DP 0401M a PB 0110M se tomu blížila. U modulů a prodloužení při přetržení bylo dosaženo přibližně polovičních hodnot než deklarovaných z materiálových listů. Prodloužení při přetržení u PB 0110M a PB 8640M bylo dokonce 10x menší než deklarované prodloužení.

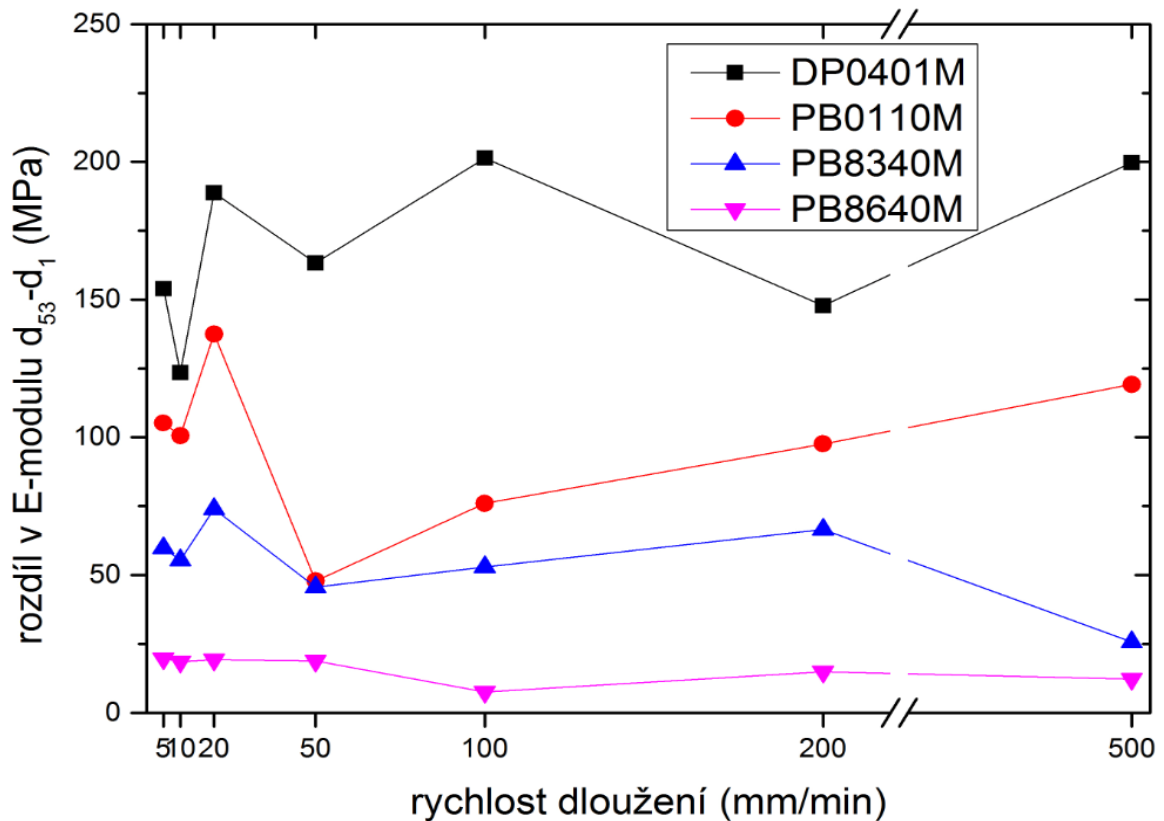
Každopádně tyto neshody můžeme vyloučit, jako něco co by mohlo ohrozit či znehodnotit data získaná v experimentu, protože byl experiment založen na sledování změn výše uvedených parametrů při různých rychlostech odtahu a době odležení zkušebních vzorků, tudíž nezáleželo na tom, zda materiálové vlastnosti odpovídají materiálovým listům výrobce. Důležité bylo, aby se materiál choval konstantně (homogenně) a mohl být sledován vliv namáhání.

Tabulka 11. Srovnání naměřených hodnot s hodnotami na materiálových listech

Materiál	Data z materiálových listů a 53 dne měření	E-modul [MPa]	Pevnost při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
DP 0401M	Materiálový list	450	29	300
	Naměřené rozmezí	273–327	23,3–28,2	143–229
PB 0110M	Materiálový list	450	35	300
	Naměřené rozmezí	168–236	31–31,8	24,9–30,6
PB 8340M	Materiálový list	270	30	300
	Naměřené rozmezí	152–209	20,3–22,6	131–155
PB 8640M	Materiálový list	250	30	300
	Naměřené rozmezí	207–227	24,8–25,5	29,3–41,1

8.6 Diference E-modulů

Pro snadnější představu o změnách (diferencích) hodnot E-modulů mezi prvním a posledním dnem měření u každého materiálu v závislosti na rychlosti dloužení byl vytvořen Graf 23.



Graf 23. Rozdíl (diference) v E-modulu

Zde můžeme vidět, že u materiálu PB 8640M byl jen velmi malý rozdíl v modulech mezi prvním a posledním dnem měření. To bylo pravděpodobně díky transformaci krystalické fáze, která se po prvním dnu odležení změnila jen minimálně.

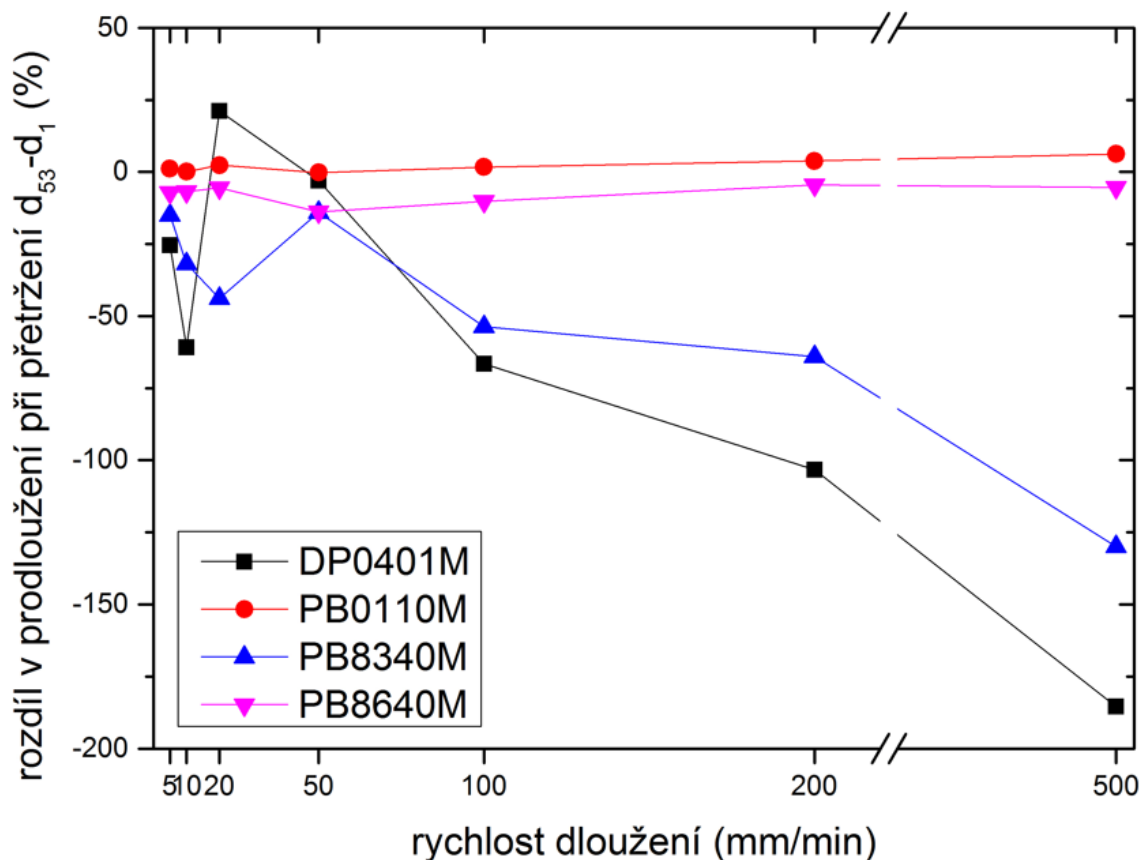
Naopak u materiálu DP 0401M byl rozdíl v modulech mezi prvním a posledním dnem měření největší. To nám potvrzuje vliv podílu krystalické fáze I na hodnotu modulu, protože mezi prvním a posledním dnem měření došlo k velké změně podílu této krystalické fáze.

Obdobně podíl krystalické fáze I ovlivnil rozdíl v modulech mezi prvním a posledním dnem měření u materiálů PB 0110M a PB 8340M.

V diplomové práci pana Plška se rozdíl v modulu pohyboval od 158 do 232 MPa. [34], což jsou podobné hodnoty, které vykazoval materiál DP 0401M.

8.7 Diference prodloužení při přetržení

Tak jako pro modul, byl udělán Graf 24, kde je znázorněn rozdíl prodloužení při přetržení mezi prvním a posledním dnem měření.



Graf 24. Rozdíl (diference) v prodloužení při přetržení

Zatím co materiály PB 0110M a PB 8640M vykazovaly minimální rozdíly v prodloužení při přetržení mezi prvním a posledním dnem měření, tak u druhých dvou materiálů jsou rozdíly poměrně vysoké. Hlavně u rychlosti dlužení 500 kdy materiál PB 8340M v prvním dnu dosahoval 261 % prodloužení a poslední den už to byla jenom poloviční hodnota, konkrétně 131 % prodloužení a v grafu zaznamenaný rozdíl je -130 %. U materiálu DP 0401M byl rozdíl ještě větší, první den bylo prodloužení 319 % a poslední den 134 %, rozdíl zaznamenaný v grafu je -185 %. Se změnou krystalické fáze a převahou stabilní krystalické fáze I je logické, že se prodloužení zkracovalo.

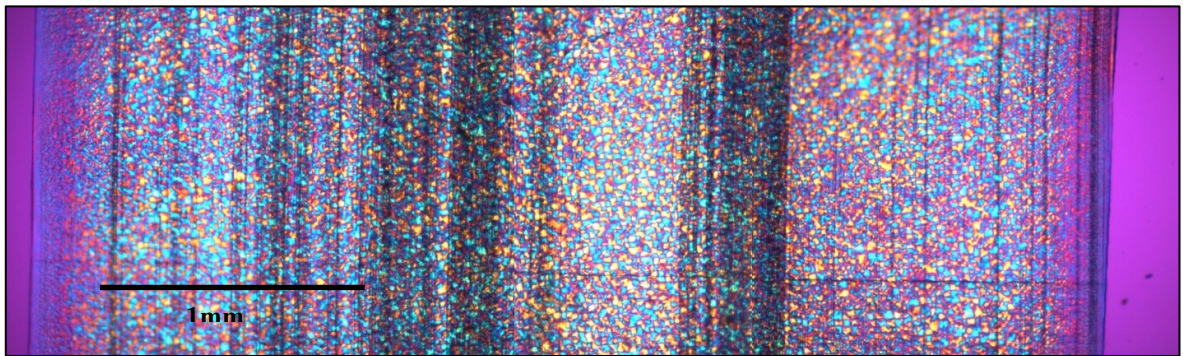
Zajímavostí je, že materiál PB 0300M z diplomové práce pana Plška měl rozdíly v modulu podobné materiálu DP 0401M, ale rozdíly v prodloužení se tomuto materiálu nepodobaly. Zmiňované rozmezí se pohybovalo od -20 až -70 %. [34]

9 MORFOLOGIE

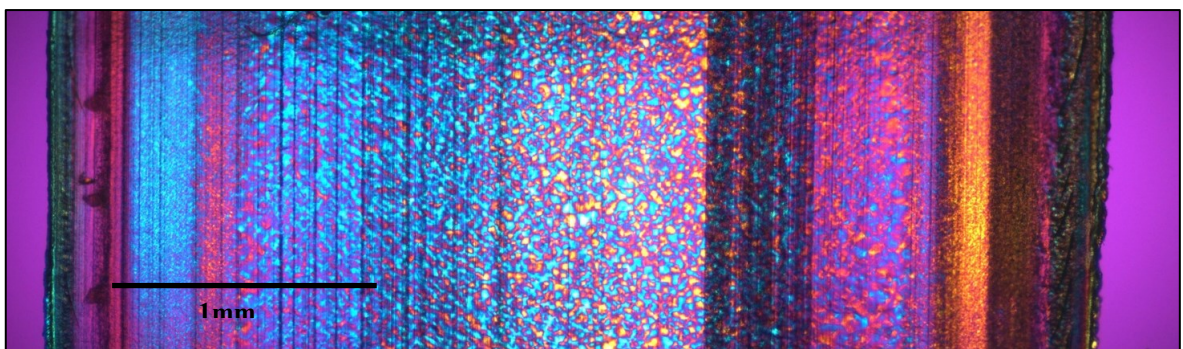
Ke zjištění krystalické struktury po ukončení fázové transformace byly pořízeny snímky z řezů vzorků, které jsou na Obr. 18–21. Pomocí mikrotomu byly ze vzorků nařezány plátky o tloušťce 25 μm a vloženy mezi dvě sklíčka. Takto připravené řezy byly vloženy do mikroskopu Olympus BX41 s optickým zvětšením 40x k nasnímání struktury. Svislé pruhy, které je možné vidět na těchto snímcích, jsou způsobeny přípravou plátků na mikrotomu.

Na každém snímku je černá ryska (měřítko) jejíž délka představuje 1 mm.

U všech čtyř materiálů je možné na snímcích pozorovat vrstvu skin a core. Skin je povrchová vrstva vzorku, ve které se liší krystalická struktura od krystalické struktury v core oblasti. To je způsobeno procesem a podmínkami při vstřikování zkušebních těles.



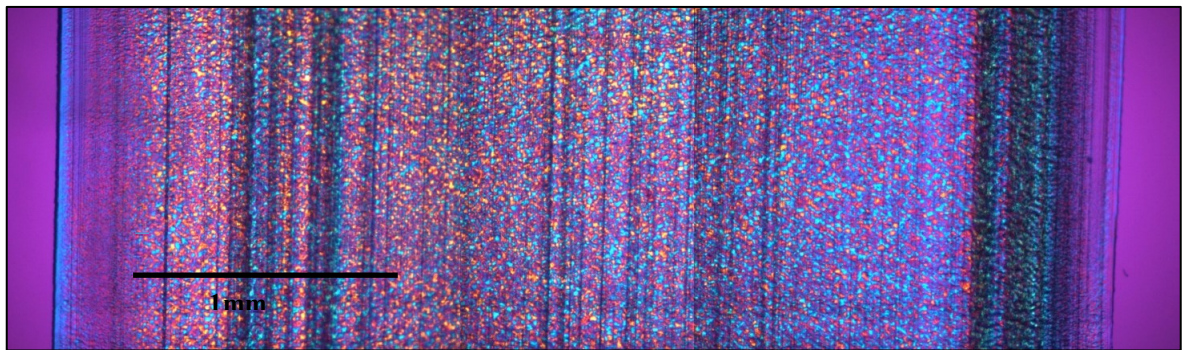
Obr. 18. Snímek sférolitů homopolymeru DP 0401M



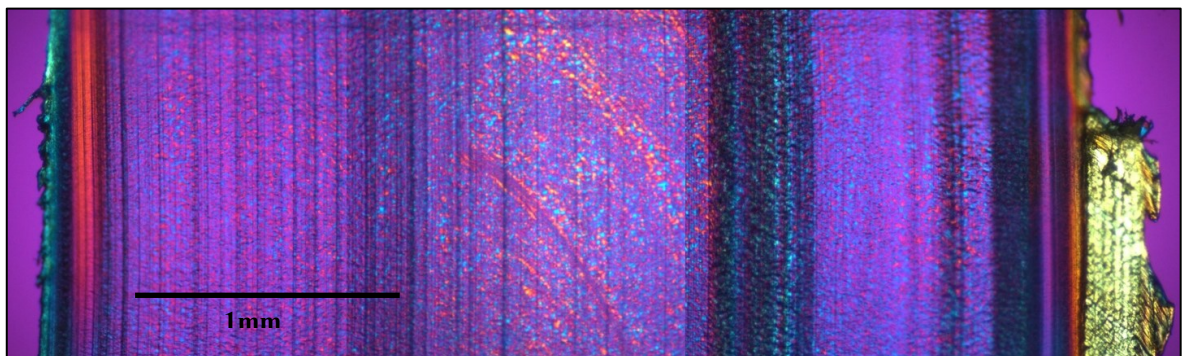
Obr. 19. Snímek sférolitů homopolymeru PB 0110M

Zatím co u homopolymeru DP 0401M je skin vrstva přibližně 70 μm a core vrstva je plná malých krystalických struktur, tak u homopolymeru PB 0110M je skin vrstva přibližně 550 μm a core vrstva obsahuje větší krystalické útvary v menší hustotě.

Kopolymery měli rovněž odlišnou skin a core vrstvu. PB 8340M měl skin vrstvu přibližně 50 μm a core vrstva byla zaplněna malými krystaly podobně jako u DP 0401M. Odlišné to bylo u PB 8640M kde skin vrstva měla přibližně 230 μm a core vrstva byla řídce obsazena malými krystaly.



Obr. 20. Snímek sférolitů kopolymeru PB 8340M



Obr. 21. Snímek sférolitů kopolymeru PB 8640M

Tyto krystalické struktury by mohly objasnit odlišné chování těchto materiálů. Především velmi rozdílný průběh transformace fází a odlišnosti v naměřených hodnotách tahových zkoušek jako u modulu pružnosti a prodloužení při přetržení.

ZÁVĚR

Jednotlivé výsledky měření daných materiálů v některých případech vykazovaly jiné hodnoty, tudíž chování, než se dalo předpokládat. Parametry, které byly sledovány v závislosti na rychlosti odtahu, a také dnu odležení v některých případech korespondovali s fázovou transformací a naopak v některých případech se lišily.

Sledované parametry u materiálu DP 0401M celkem korespondovaly se vzrůstajícím podílem krystalické fáze I. U všech parametrů byl určitý rozdíl v jejich velikostech mezi jednotlivými rychlostmi odtahů, ale nedá se říci, že čím vyšší rychlost odtahu tím bude menší nebo větší hodnota daného parametru a naopak. Téměř ve všech případech docházelo ke střídání hodnot napříč rychlostmi odtahu.

U materiálu PB 0110M se u některých parametrů projevilo ovlivnění dosažených hodnot v závislosti na rychlosti dloužení, především u modulu a podstatně méně u prodloužení, ovšem ne s nějakou posloupností. Kde se rychlost odtahu neprojevila prakticky vůbec, tak byla mez pevnosti, která se v posledním dnu měření pohybovala u všech rychlostí kolem 31 MPa.

Dalším materiálem byl PB 8340M, u kterého, se modul pružnosti jakoby rozdělil na dvě skupiny a to do rychlosti odtahu 20 a rychlosti odtahu 50 a více s výjimkou rychlosti 200. Nejnižší mez pevnosti vykazovala rychlost odtahu 500 a nejvyšší mez pevnosti rychlost 5. U prodloužení při přetržení nebyly velké rozdíly, nejméně se materiál dloužil při rychlosti odtahu 500.

Poslední testovaný materiál PB 8640M vykazoval jen minimální rozdíly naměřených hodnot při různých rychlostech odtahu. Jen u prodloužení při přetržení došlo k pozorovatelné změně, mezi rychlostmi odtahu 5 a 500, kdy při rychlosti 5 se materiál prodloužil přibližně o 41 % a u rychlosti 500 to bylo přibližně 29 %.

Materiál PB 0300M jež byl předmětem studia v diplomové práci pana Plška vykazoval mnohem více očekávatelné chování než některé z více uvedených materiálů. Tyto výsledky nám ukazují, že i když se v podstatě jedná o jeden materiál (tedy PB-1), tak v různých modifikacích nastavených při jeho výrobě, dostáváme široké portfolio fyzikálně mechanických vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KASZONYIOVÁ, Martina, František RYBNIKÁŘ a Phillip H. GEIL. *Poly-morphism of isotactic poly(butene-1)*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2005, vol. 44 B, iss. 3, s. 377-396. ISSN 0022-2348.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [3] BRITISH PLASTICS FEDERATION [online]. 2016 [2016-12-16]. Dostupné z WWW: <<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>>.
- [4] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. Díl 2. Brno: VUT, 1987, 91 s.
- [5] LUCIANI, Luciano a Silvio BIANCHI [online]. *Způsob výroby alfa-olefinových polymerů a kopolymerů s regulovanou molekulovou váhou* [patent]. Patentový spis, 124456a. 2016 [2016-12-16]. Dostupné z WWW: <<http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/124/124456.pdf>>.
- [6] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [7] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-487-0.
- [8] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [9] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. Toronto: ChemTec Pub., 2012. ISBN 978-1-895198-47-8.
- [10] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. Boston: Elsevier/William Andrew, 2011. ISBN 1437735142.
- [11] KALAY, G. a C. R. KALAY. Structure and physical property relationships in processed polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003, 88(3), 814-824 [2017-02-16]. DOI: 10.1002/app.11639. ISSN 0021-8995. Dostupné z: WWW: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.11639>>.
- [12] KASZONYIOVÁ, Martina, František RYBNIKÁŘ a Phillip H. GEIL. *Crystallization and Transformation of Polybutene-1*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2004, 43(5), s. 1095-1114. ISSN 0022-2348.

- [13] KASZONYIOVÁ, Martina, František RYBNIKÁŘ a Phillip H. GEIL. *Structure and Morphology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2007, 43(1), s. 195-205. ISSN 0022-2348.
- [14] ZEMAN, Lubomír. *Vstřikování plastů: úvod do vstřikování termoplastů*. Praha: BEN - technická literatura, 2009. ISBN 978-80-7300-250-3.
- [15] STOKLASA, Karel. *Zpracovatelské inženýrství – I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007. 107 s.
- [16] ROSATO, Dominick V., Andrew V. ROSATO a David P. DI MATTIA. *Blow molding handbook: technology, performance, markets, economics : the complete blow molding operation*. 2nd ed. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2004. ISBN 1569903433.
- [17] FALCETTA, Joseph J. a Herman S. KAUFMAN. *Introduction to polymer science and technology: an SPE textbook*. New York: John Wiley, 1977, 613 s.
- [18] SOVA, Miloš a Josef KREBS. *Termoplasty v praxi*. Praha: Verlag Dashöfer, 2001. ISBN 80-8622-915-7.
- [19] KAMAL, Musa R., Avraam I. ISAYEV a Shih-Jung LIU. *Injection molding: technology and fundamentals*. Cincinnati: Hanser, c2009. Progress in polymer processing. ISBN 1569904340.
- [20] ONLINE WEBOVÉ KNIHOVNY [online]. 2017 [2017-03-03]. Dostupné z WWW: <<https://publi.cz/books/181/03.html>>.
- [21] LENFELD, Petr a TECNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC [online]. *Technologie zpracování plastů*. 2017 [2017-03-08]. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm#041>.
- [22] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. Boston: Elsevier/William Andrew, 2011. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [23] POLYBUTENE PIPING SYSTEMS ASSOCIATION [online]. 2017 [2017-03-09]. Dostupné z WWW: <<http://www.pbpsa.com/major-projects>>.
- [24] BIRON, Michel. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science, 2012. ISBN 9781455730353.

- [25] THOMAS, C., R., Seguela, F., Detrez, V., Miri, C., Vanmansart. POLYMER [online], *Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing*. 17 July 2009, Pages 3714–3723. 2017 [2017-03-10]. Dostupné z WWW: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.023>>.
- [26] WANG, Yaotao, Zhiyong JIANG, Zhonghua WU a Yongfeng MEN. Macromolecules [online]. *Tensile Deformation of Polybutene-1 with Stable Form I at Elevated Temperature*, 46(2), 518-522. 2013 [2017-03-15]. DOI: 10.1021/ma302389j. ISSN 0024-9297. Dostupné z: WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma302389j>>.
- [27] STOKLASA, Karel. Skripta k předmětu. *Vlastnosti polymerních materiálů*. FT, UTB, Zlín 2007.
- [28] BĚHÁLEK, Luboš [online]. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů*. 2017 [2017-03-13]. Dostupné z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>>.
- [29] PAVLÍNEK, Vladimír. Studijní texty [online]. *Kontrolní a zkušební metody*. FT, UTB, Zlín 2017 [2017-03-15]. Dostupné z WWW: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_08.pdf>.
- [30] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů. 2.*, nezm. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1989. ISBN 80-85113-01-5.
- [31] SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, c2001. ISBN 0-471-32921-5.
- [32] RYBNÍKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. Makromolekulární látky.
- [33] ŠIROŇ, Milan a ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE [online]. Projekt VEGA. *Difrakce rentgenového záření*. 2017 [2017-03-14]. Dostupné z WWW: < http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/rtg_difrakce/4.html>.
- [34] PLŠKO, Stanislav. Diplomová práce. *Studium fázové transformace v poly(1-butenu) mechanickou analýzou*. FT UTB Zlín, 2016.
- [35] KNOTKOVÁ, Monika. Diplomová práce. *Krystalizační chování kopolymerů poly(1-butenu)*. FT UTB Zlín, 2015.

- [36] LYONDELLBASELL [online]. *Toppyl PB 0110M*. 2017 [2017-03-24]. Dostupné z WWW: <<https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>>.
- [37] LYONDELLBASELL [online]. *Toppyl PB 8340M*. 2017 [2017-03-24]. Dostupné z WWW: <<https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-8340M/3001b1b5-3058-4511-b8a6-10e4ffeb070a>>.
- [38] LYONDELLBASELL [online]. *Toppyl PB 8640M*. 2017 [2017-03-24]. Dostupné z WWW: <<https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-8640M/b95b9ee9-ac43-435d-a666-03bb5a945afc>>.
- [39] UNIVERSITY OF OTAGO [online]. 2017 [2017-03-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.otago.ac.nz/geology/facilities/Mineralogy-petrology/xrd.html>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PB-1 Poly-1-buten.

PP Polypropylen.

Např. Například.

Atd. A tak dále

M_w Molekulová hmotnost

Atp. A tak podobně

PE Polyetylen

AFM Mikroskopie atomárních sil

WAXS Difrakci záření X v oblastech velkých úhlů

SAXS Difrakci záření X v oblastech malých úhlů

ITT Index toku taveniny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. <i>Strukturní vzorec PB-1</i>	12
Obr. 2. <i>Přechod fázi PB-1z taveniny a z roztoku [1, 11]</i>	15
Obr. 3. <i>Lamelární sférolity PB-1 s obsahem fázi I a III v poměru 1/1 (označeno I a III) [13]</i>	16
Obr. 4. <i>Vstřikovací jednotka vstřikovacího stroje [20]</i>	18
Obr. 5. <i>Ovládací panel vstřikovacího stroje DEMAG</i>	19
Obr. 6. <i>Ukázka některých potrubních aplikací PB-1 [23]</i>	20
Obr. 7. <i>Orientace polymerních řetězců vlivem mechanického dloužení [27]</i>	22
Obr. 8. <i>Přeměna sférolitů po deformaci tahem [25]</i>	23
Obr. 9. <i>Tvarová změna tělesa po jednosměrné deformaci tahem [29]</i>	24
Obr. 10. <i>Obecná tahová křivka [29]</i>	26
Obr. 11. <i>Lopatková zkušební tělesa, pro tahové zkoušky [29]</i>	28
Obr. 12. <i>Difrakce rentgenového záření na krystalických rovinách [33]</i>	29
Obr. 13. <i>Vstřikolis DEMAG, ergotech 50-200 system</i>	34
Obr. 14. <i>Vstřikované vzorky</i>	34
Obr. 15. <i>Typizovaný vzorek pro tahovou zkoušku</i>	35
Obr. 16. <i>Rentgenový difraktometr [39]</i>	37
Obr. 17. <i>Graf z PeakFitu (PB 0110M den 1 po vyrobení vzorku)</i>	38
Obr. 18. <i>Snímek sférolitů homopolymeru DP 0401M</i>	70
Obr. 19. <i>Snímek sférolitů homopolymeru PB 0110M</i>	70
Obr. 20. <i>Snímek sférolitů kopolymeru PB 8340M</i>	71
Obr. 21. <i>Snímek sférolitů kopolymeru PB 8640M</i>	71

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. <i>Vlastnosti izotaktického PB-1 [1]</i>	13
Tabulka 2. <i>Chemická odolnost izotaktického PB-1 [9]</i>	14
Tabulka 3. <i>Forma a krystalická struktura izotaktického PB-1 [1, 10]</i>	14
Tabulka 4. <i>Fyzikální a mechanické vlastnosti pěti šarží PB-1[34–38]</i>	33
Tabulka 5. <i>Podmínky a parametry vstřikovacího stroje při přípravě vzorků</i>	36
Tabulka 6. <i>Vývoj relativního podílu krystalické fáze I v polymeru</i>	39
Tabulka 7. <i>Průměrné hodnoty z měření DP 0401M</i>	43
Tabulka 8. <i>Průměrné hodnoty z měření PB 0110M</i>	49
Tabulka 9. <i>Průměrné hodnoty z měření PB 8340M</i>	55
Tabulka 10. <i>Průměrné hodnoty z měření PB 8640M</i>	61
Tabulka 11. <i>Srovnání naměřených hodnot s hodnotami na materiálových listech</i>	67

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Průběh relativního podílu fáze I ve sledovaném období	39
Graf 2. Vývoj obsahu fáze I při pokojové teplotě [34]	40
Graf 3. Napětí při 10% prodloužení (DP 0401M)	44
Graf 4. Modul pružnosti (DP 0401M)	45
Graf 5. Pevnost při přetržení (DP 0401M)	46
Graf 6. Prodloužení při přetržení (DP 0401M)	47
Graf 7. Tahová křivka DP 0401M	48
Graf 8. Napětí při 10% prodloužení (PB 0110M)	50
Graf 9. Modul pružnosti (PB 0110M)	51
Graf 10. Pevnost při přetržení (PB 0110M)	52
Graf 11. Prodloužení při přetržení (PB 0110M)	53
Graf 12. Tahová křivka PB 0110M	54
Graf 13. Napětí při 10% prodloužení (PB 8340M)	56
Graf 14. Modul pružnosti (PB 8340M)	57
Graf 15. Pevnost při přetržení (PB 8340M)	58
Graf 16. Prodloužení při přetržení (PB 8340M)	59
Graf 17. Tahová křivka PB 8340M	60
Graf 18. Napětí při 10% prodloužení (PB 8640M)	62
Graf 19. Modul pružnosti (PB 8640M)	63
Graf 20. Pevnost při přetržení (PB 8640M)	64
Graf 21. Prodloužení při přetržení (PB 8640M)	65
Graf 22. Tahová křivka PB 8640M	66
Graf 23. Rozdíl (diference) v E-modulu	68
Graf 24. Rozdíl (diference) v prodloužení při přetržení	69