

# **Vliv fázového složení isotaktického PB-1 na vybrané mechanické vlastnosti**

Bc. Radim Michálek

---

Diplomová práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Radim Michálek**  
Osobní číslo: **T15696**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Řízení jakosti**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv fázového složení isotaktického PB-1 na vybrané mechanické vlastnosti**

Zásady pro vypracování:

1. zpracujte literární rešerši na dané téma
2. připravte vzorky isotaktického polybutenu-1
3. změřte vybrané mechanické vlastnosti vzorků
4. vyhodnoťte výsledky a shrňte závěry

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. RYBNÍKÁŘ, František. Makromolekulární chemie. 2. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s.
2. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
3. KASZONYIOVA, M., F. RYBNÍKAR 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
4. KASZONYIOVA, M., F. RYBNÍKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic
5. Poly(Butene-1). Journal of Macromolecular Science: Part B Physics 2005, 44(3), 377 396. ISSN 0022-2348

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

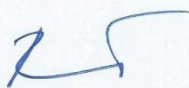
Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

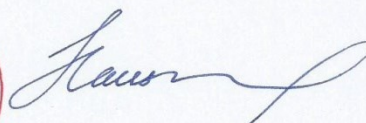
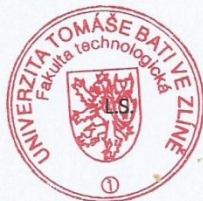
Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 26. ledna 2017



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



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

Příjmení a jméno: .....

Obor: .....

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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 .....

.....

---

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k 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.

<sup>2)</sup> 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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> 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**

Cílem diplomové práce je příprava, naměření a vyhodnocení dat pro zkoušky mechanického typu v průběhu několika týdnů, kdy vzorky isotaktického polybutenu-1 projdou změnou fáze II na stabilní fázi I.

Teoretická část se zabývá strukturou, fázovými transformacemi, historií, vlastnostmi, výrobou a použitím isotaktického polybutenu-1.

V praktické části je popis přípravy vzorků pro ohybovou zkoušku podle ČSN EN ISO 178, pro zkoušku tvrdosti podle SHORE, dále obsahuje zaznamenaná a vyhodnocená naměřená data a na závěr diskuzi získaných výsledků.

**Klíčová slova:** isotaktický polybuten-1, ohybová zkouška, fázová transformace, SHORE

## **ABSTRACT**

The aim of thesis is to prepare, a measurement and evaluation of data for testing the mechanical type in the course of several weeks, the samples isotaktického polybutenu-1 is undergoing a change of phase II to stable phase I.

Theoretical part deals with the structure, phase transformations, history, performance, production and use of isotactic polybutene -1.

In the practical part is the preparation of samples for bending test according to DIN EN ISO 178, for shore hardness test, also contains recorded on the evaluation of the measured data and the conclusions of the discussion of the results obtained.

**Keywords:** isotactic polybutene-1, bending test, phase transformation, SHORE

Tímto bych chtěl poděkovat doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D., za příkladné vedení při vypracovávání zadané diplomové práce, dále za podmětné rady k řešenému problému, za poskytnutí mnoha informací a zdrojů ohledně řešení a vypracování řešeného tématu, za další cenné nápady a připomínky a hlavně za investovaný čas a ochotu spolupracovat.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1</b> .....	<b>12</b>
1.1 HISTORIE ISOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1 .....	12
1.2 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 .....	13
1.2.1 Krystalické formy isotaktického iPB-1 .....	13
1.2.2 Polymorfie isotaktického polybutenu-1 .....	15
1.2.3 Možnosti urychlení fázové transformace II → I iPB-1 .....	16
1.3 VÝROBA iPB-1 .....	17
1.4 VLASTNOSTI iPB-1 .....	18
1.4.1 Fyzikální vlastnosti iPB-1 .....	21
1.4.2 Chemická odolnost iPB-1 .....	21
1.5 POUŽITÍ iPB-1 .....	22
1.5.1 Potrubní systémy .....	22
1.5.2 Tavná lepidla .....	23
1.5.3 Plastové obaly .....	23
1.5.4 Další využití .....	23
<b>2 OHYBOVÁ ZKOUŠKA</b> .....	<b>24</b>
2.1 DEFORMACE OHYBEM .....	24
2.2 TRHACÍ STROJ ZWICK 1456 .....	25
2.3 ČSN EN ISO 178 .....	25
<b>3 ZKOUŠKA TVRDOSTI</b> .....	<b>27</b>
3.1 ZKUŠEBNÍ TĚLESA PRO ZKOUŠKU TVRDOSTI .....	27
3.2 POSTUP ZKOUŠKY TVRDOSTI .....	27
3.3 METODA SHORE .....	27
3.3.1 Metoda Shore D .....	28
3.3.1.1 Postup měření .....	28
<b>4 HODNOCENÍ KRYSTALOVÉ STRUKTURY POLYMERŮ</b> .....	<b>29</b>
4.1 URČENÍ PODÍLU KRYSTALICKÉHO A AMORFNÍHO .....	29
4.2 STANOVENÍ KRYSTALINITY RENTGENOGRAFICKY .....	29
4.2.1 Braggova rovnice .....	30
4.3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE .....	31
4.4 RENTGENOVÉ ZÁŘENÍ .....	31
4.5 VZNIK RTG ZÁŘENÍ .....	32
4.6 RTG DIFRAKCE .....	32
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
<b>5 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>35</b>
<b>6 POUŽITÉ MATERIÁLY PRO MĚŘENÍ V DIPLOMOVÉ PRÁCI</b> .....	<b>36</b>
6.1 VLASTNOSTI MATERIÁLU TOPPYL PB 0110M .....	36
6.2 VLASTNOSTI MATERIÁLU TOPPYL PB 8640M .....	36
<b>7 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA ZKOUŠKY</b> .....	<b>38</b>



7.1	NAVAŽOVÁNÍ POTŘEBNÉHO MNOŽSTVÍ PRO ZKUŠEBNÍ VZORKY NA OHYBOVOU ZKOUŠKU .....	38
7.2	LISOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES .....	39
7.3	ZNAČENÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ .....	39
<b>8</b>	<b>POUŽITÁ PROSTŘEDÍ .....</b>	<b>40</b>
8.1	XYLEN .....	40
8.2	BENZEN .....	40
8.3	KYSELINA FLUOROVODÍKOVÁ (HF) .....	41
8.4	OXID FOSFOREČNÝ (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	41
<b>9</b>	<b>VLIV DIFÚZE PROSTŘEDÍ PRO MĚŘENÍ ROZDÍLU HMOTNOSTÍ.....</b>	<b>42</b>
9.1	TLOUŠŤKA DESKY 1 MILIMETR .....	42
9.2	TLOUŠŤKA DESKY 2 MILIMETRY .....	43
9.3	TLOUŠŤKA DESKY 3 MILIMETRY .....	44
9.4	TLOUŠŤKA DESKY 6 MILIMETRŮ .....	45
<b>10</b>	<b>ZJIŠTĚNÍ POLOČASU PŘECHODU Z FÁZE II NA FÁZI I PRO IPB-1 .....</b>	<b>46</b>
10.1	MĚŘENÍ POLOČASU PŘECHODU .....	46
10.2	POSTUP MĚŘENÍ RTG DIFRAKCE .....	47
<b>11</b>	<b>VLIV PŘECHODU FÁZE II → I NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....</b>	<b>52</b>
11.1	OHYBOVÁ ZKOUŠKA.....	52
11.1.1	Materiál PB 0110M - prostředí benzen .....	53
11.1.2	Materiál PB 0110M - prostředí xylen .....	54
11.1.3	Materiál PB 0110M - prostředí kyselina fluorovodíková .....	55
11.1.4	Materiál PB 0110M - prostředí vzduch .....	56
11.1.5	Materiál PB 0110M - prostředí oxid fosforečný .....	57
11.1.6	Materiál PB 8640M - prostředí benzen .....	58
11.1.7	Materiál PB 8640M - prostředí xylen .....	59
11.1.8	Materiál PB 8640M - prostředí kyselina fluorovodíková .....	60
11.1.9	Materiál PB 8640M - prostředí vzduch .....	61
11.1.10	Materiál PB 8640M - prostředí oxid fosforečný .....	62
11.2	TVRDOST SHORE D .....	63
11.2.1	Materiál PB 0110M .....	63
11.2.2	Materiál PB 8640M .....	64
<b>12</b>	<b>SHRNUTÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>65</b>
12.1	POLOČAS FÁZOVÉHO PŘECHODU II → I IPB-1 U VZORKŮ VYSTAVENÝCH RŮZNÝM PROSTŘEDÍM .....	65
12.2	VLIV RYCHLOSTI DIFUZE PROSTŘEDÍ NA FÁZOVÝ PŘECHOD II – I IPB-1 .....	66
12.3	OHYBOVÁ ZKOUŠKA.....	67
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>82</b>

## ÚVOD

Výzkum a i výroba polymerních materiálu a polymerních výrobků je vzhledem k výzkumu například kovů poměrně mladým odvětvím. Avšak makromolekulární látky patří v dnešní době k nedílné součásti každodenního života. Polymerní materiály díky své velmi vysoké rozmanitosti a využitelnosti nabývají mnoha podob. Stále se rozšiřujícím využívání polymerů v mnoha různých průmyslech konkuruje ve spotřebě i oceli. V poslední době se i přechází z kovových výrobků na plastové, díky jejich někdy lepšímu zpracování a odlehčení výrobního procesu.

Isotaktický polybuten-1 (iPB-1) se řadí mezi polyolefiny. Polyolefiny patří mezi levné polymerní materiály a mají v mnoha různých případech vyžadované vlastnosti pro konečný produkt. Dále patří mezi polymery s širokou možností zpracování. Další výhodou polyolefinů je jejich možnost recyklace po vypršení životnosti produktu.

Předložená diplomová práce se zabývá změnou mechanických vlastností materiálu vlivem změny nestabilní fáze II na stabilní fázi I. Tento jev byl pozorován pomocí ohybové zkoušky a zkoušky tvrdosti, kdy byl každý vzorek vystaven jinému prostředí, které změnu fází zrychlovalo nebo zpomalovalo. Ke zjištění přechodu fází byla využita rentgenová difrakce.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1

## 1.1 Historie isotaktického Polybutenu-1

Isotaktický polybuten-1 (iPB-1) byl poprvé syntetizován v roce 1954, jeden rok po vyrobení isotaktického polypropylenu. Až za dalších deset let, v roce 1964, německá firma Chemische Werke Hüls, nacházející se v Marl v Porúří, odstartovala první průmyslovou výrobu iPB-1 pod názvem Vestolen BT (kapacita výroby byla přibližně 3 kt/ rok). Nynější název firmy je Chemiepark Marl.

V roce 1968, nezávisle na německé firmě, vybudovala vlastní výrobní technologie na výrobu iPB-1 americká firma Mobil Oil malý průmyslový závod v Taftu v Lousianě. Na počátku let 70. závod převzala společnost Witco Chemical Corporation.

Výrobu isotaktického polybutenu-1, po několika výrobních problémech v polymeračním závodě, stáhla německá firma Chemische Werke Hüls Vestolen BT z trhu.

Koncem roku 1977 Shell Chemicals USA, dceřiná společnost Shell Oil Company, převzala obchodní záležitosti s iPB-1 od Witco. Shell poté začal významný investiční program pro zlepšení kvality výrobků a zvýšil výrobní kapacitu o 27 kt/rok. V minulém století, na počátku 70. let převzala tento závod firma Witco Chemical Corporation.

V Holandsku byla v roce 2000 postavena nová evropská společnost Basell Polyolefines. Nově postavená firma začala využívat své vlastní nové technologie na výrobu isotaktického polybutenu - 1. Kapacita výroby byla 45 tisíc tun PB-1 za rok. Jeden z vedoucích správní rady mimo jiné prosadil myšlenku, která byla vystavět menší závod v Itálii ve městě Bassema. Do italské společnosti se měla postupem času přesunout výroba z USA pro evropský trh.

Roku 2007 se více rozvíjela výroba ve firmě Lyondell Basell, kde se i nadále zvyšuje poptávka po nejnovějších a nejrůznějších výrobcích.

Tab. 1 Shrnutí historie iPB-1

Rok	Událost
1954	1. syntéza iPB - 1
1964	německá firma Chemische Werke Hüls -1. průmyslová výroba
1970	americká firma Mobil Oil - malý závod
1973	Witco Chemical Corporation - převzetí závodu Mobil Oil
1977	Shell Chemicals - převzetí firmy Witco Chemical Corporation
1988	JV Montell - převzetí portfolia iPB - 1 od Shell Chemicals
2000	vytvoření společnosti Basell Polyolefines - spojení Montell s Targot a Elenac GmbH
2003	Basell Polyolefines (Nizozemí) - průmyslová výroba 45 kt/rok
2008	Basell Polyolefines - zvýšení kapacity výroby na 60 kt/rok

## 1.2 Isotaktický Polybuten-1

Polybuten-1 (iPB-1), stejně jako polyetylén a polypropylén, patří mezi polyolefiny nebo nasycené polymery. Isotaktický PB-1 kombinuje typické vlastnosti běžných polymerů s některými vlastnostmi technických polymerů. Isotaktický Polybuten-1 je známý svou nestabilitou, kdy se v průběhu doby mění jeho vlastnosti v důsledku průběhu fázové přeměny. Vzhledem k této skutečnosti se musí dbát velký zřetel na jeho výrobu a jeho využití k výrobě různých výrobků.

### 1.2.1 Krystalické formy isotaktického iPB-1

Isotaktický polybuten-1 patří do skupinky lineárně termoplastických polyolefinů s výbornými mechanickými a chemickými vlastnostmi (například jeho velmi dobrou odolností vůči zředěným kyselinám, olejům a louhům). Praktické využití iPB-1 ve srovnání s dalšími polymery je značně omezené, musí se brát v potaz polymorfismus. Materiály, které jsou označeny jako polymorfní, krystalizují v různých krystalických strukturách. Většina polyolefinů je polymorfní. Na rozdíl od ostatních polyolefinů, iPB-1 vykazuje samovolnou fázovou transformaci z nestabilní fáze II na stabilní fázi I, která sebou přináší změny fyzikálních vlastností. Polypropylén a polyetylén zůstává od výroby, použití až po jeho zlikvidování se stejnými vlastnostmi a strukturou. iPB-1 má výskyt v pěti různých krystalických modifikacích s odlišnými spirálovitými konfiguracemi. [7]

Mezi nejdůležitější krystalické fáze (formy) iPB-1 jsou I, II, III. Šroubovici  $11_3$  představuje metastabilní tetragonální (čtverečná) fáze II, která se vytváří při průběhu ochlazování taveniny a dále se mění v průběhu několika dní (cca 3-10 dní) do rhombické

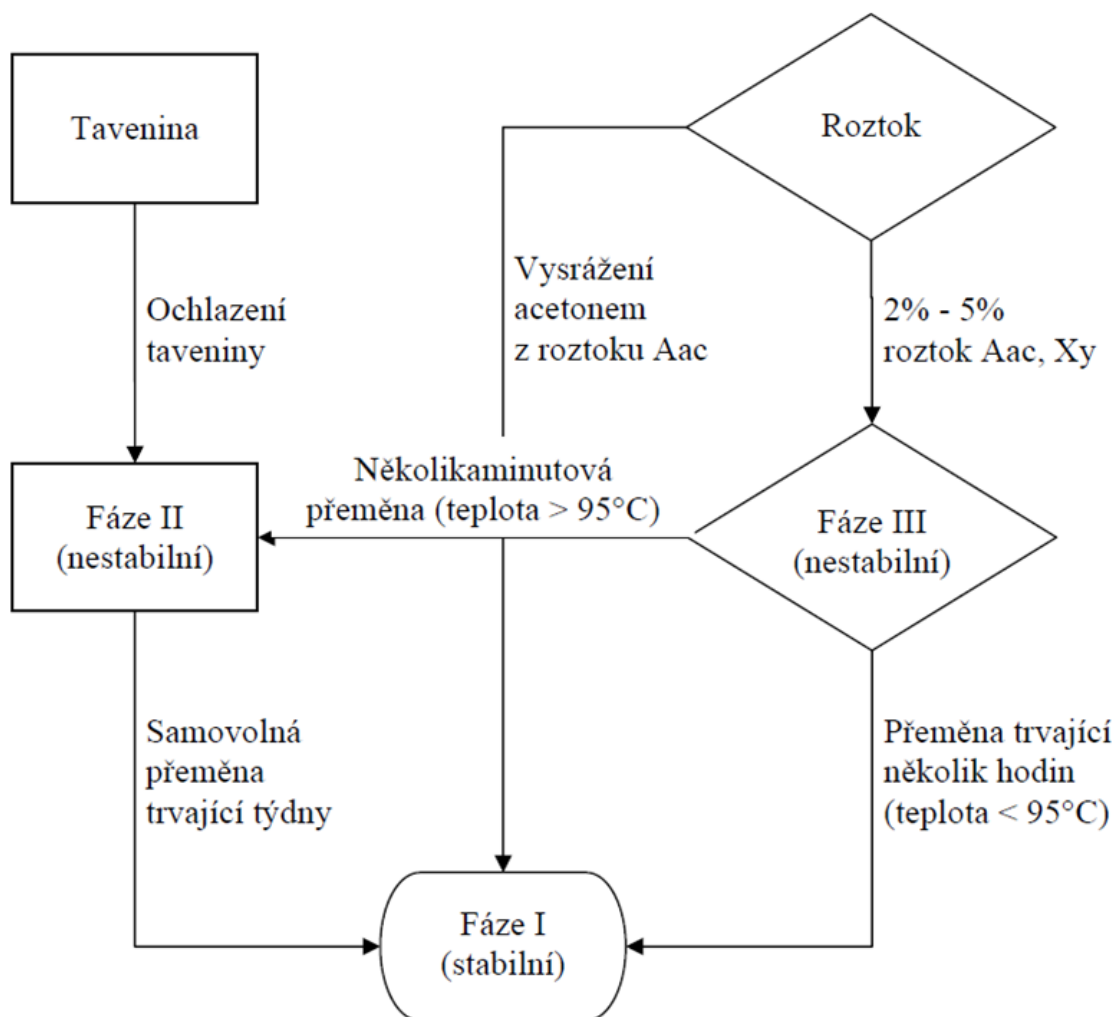
(kosočtverečná) fáze (formy) I se šroubovicí 3<sub>1</sub> při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku.

Kinetika přechodu fáze II → I není zcela objasněna. Rekrystalizací fáze II na I se zlepšují některé fyzikální vlastnosti, především hustota, pevnost, tvrdost a tuhost. Při přechodu zůstává krystalický podíl stejný nebo se může jen nepatrně zvýšit, teplota tání se zvýší ze 100°C - 120°C na 121°C - 130°C. [8, 9, 10]

Tab. 2 *Krystalické fáze iPB-I včetně hustot a teplot tání [11]*

Krystalické fáze	Mřížka	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	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

## 1.2.2 Polymorfie isotaktického polybutenu-1



Obr. 1 Diagram fázových přechodů u iPB-1 [17]

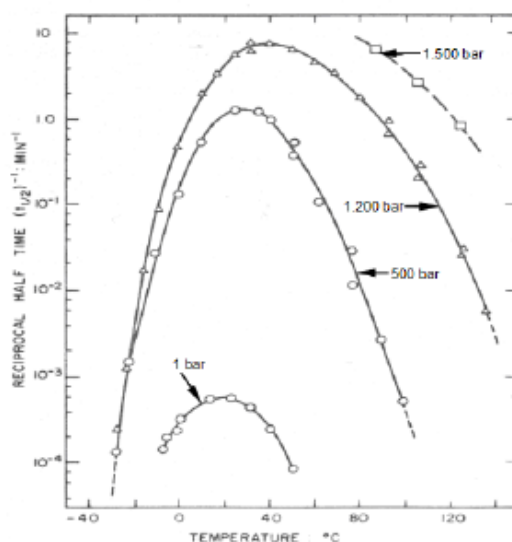
Při ochlazení taveniny vzniká fáze II. Samovolně bez přídavných činidel či jiných zásahů přejde v rozmezí od několika dnů po několik týdnů do stabilní fáze I. Tento přechod mezi fázemi je možné urychlit vhodně zvolenými přísadami (pro příklad to může být xylen nebo benzen, které urychlují přechod o více jak 100%). Fázový přechod závisí i na teplotě a tlaku okolí.

Krystalickou fází III lze vyrobit například odpařením 2% - 5% roztoku o-xylenu (ortho-xylenu). Při teplotě nižší než 95° proběhne přeměna na fázi I během několika hodin. Při teplotě vyšší než 95° dojde k přeměně na fázi II a to během několika minut. Ortho-xylen je aromatický uhlovodík na základě benzenu s dvěma metylovými substituenty vázané sousedícími atomy uhlíku v aromatickém kruhu. [17]

Krystalická fáze I' se vysráží z roztoku AAc (isoamylacetat) použitím acetonu. Od formy I se liší pouze krystalickou mřížkou. [17]

Polymorfismus isotaktického polybutenu-1 ovlivňuje negativně jeho použitelnost. Dochází při něm ke změnám vlastností rozměrových a strukturních. Obzvláště u změny krystalické fáze II na fázi I nelze zajistit požadované vlastnosti. Tudíž se snažíme tento přechod urychlit.

Fázový přechod mezi jednotlivými krystalickými fázemi zahrnuje proces nukleace. Vzhledem k této skutečnosti se zkouší metody na urychlení za pomoci nukleačních činidel. Úspěšnost těchto zkoušek však byla zatím jen z části. Rychlejší poločas přechodu je prokázán u vybraných druhů kopolymerů.



Obr. 2 Graf závislosti teploty a tlaku na rychlosti přechodu fáze II na fázi I [5]

### 1.2.3 Možnosti urychlení fázové transformace II $\rightarrow$ I iPB-1

V dnešní době byla vyzkoušena široká škála pokusů o urychlení fázové transformace II  $\rightarrow$  I isotaktického polybutenu-1, avšak některé z nich nejsou možné zrealizovat z ekonomického a technického hlediska.

Existuje spousta způsobů pomocí kterých se dá urychlit přechod fáze II  $\rightarrow$  I. Na prvním a nejvýznamnějším místě je využití nukleačních činidel. Nukleace je nedílnou součástí rekrystalizačního procesu. Velmi důležitý je i vliv základních fyzikálních parametrů



(tlak, objem, teplota) Rychlost přeměny dosahuje maxima při teplotě 25 °C. Snížení nebo zvýšením teploty se rychlost fázové přeměny snižuje. Mechanická deformace a tlak mají kladný vliv na rychlost fázové přeměny II → I. Zvyšování rychlosti fázové transformace dochází zejména u některých kopolymerů iPB-1 (nejčastěji s etylenem). [32-34]

Ozařováním isotaktického polybutenu-1 nedojdeme vždy ke stejným výsledkům. K tomuto ozařování bylo využito gama a elektronové záření. U ozařování elektronovým zářením v prostředí vzduchu se ve vzorku produkují volné radikály, které mají neblahý vliv na materiál, odbourávají kyslík z materiálu a to má za následek zabránění síťování. Následkem ozařování gama paprskem je síťování a štěpení makromolekul isotaktického polybutenu-1, ale nikoli v takové míře jako např. u polypropylenu. Výzkumem bylo dokázáno, že záření gama dokáže fázovou transformaci II → I urychlit, avšak tlak je mnohem více účinnější. [36,41]

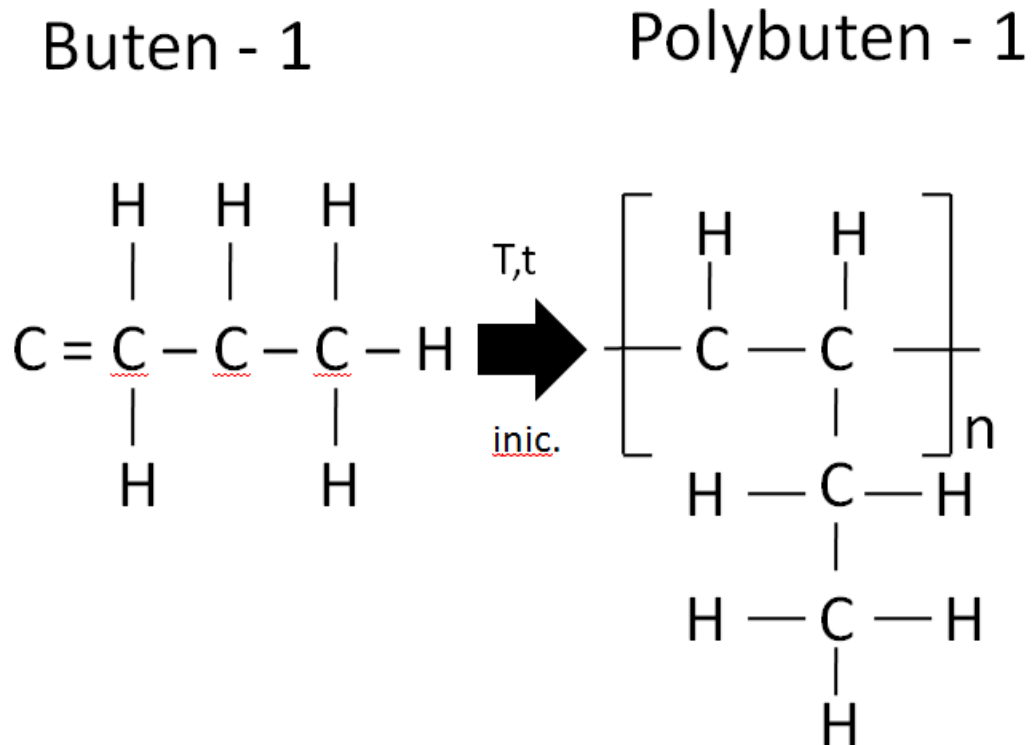
### 1.3 Výroba iPB-1

Polymerací butenu-1 se získává isotaktický polybuten-1. Při výrobě se využívá Ziegler - Nattových katalyzátorů.

Zieglerovy - Nattovy katalyzátory byly pojmenovány podle svých objevitelů Zieglera a Natty. *"Jsou připraveny reakcí organokovové sloučeniny některého kovu periodické soustavy prvků, z I., II. nebo III. skupiny, výhodně organokovové sloučeniny hliníku a sloučeniny přechodového kovu periodické soustavy prvků ze IV., V., VI. nebo VIII. skupiny, především oxyhalogenidů, halogenidů, acetylacetonátů vanadu nebo titanu, solí organických kyselin apod.* [1]

K výrobě iPB-1 se v dnešní době nejčastěji používají kombinace iniciátorů  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$  s trialkylaluminiovými sloučeninami. [15]

Při teplotě mezi 80°C až 95°C probíhá polymerace. Při průběhu polymerace se využívají kontinuálně fluidní a míchané reaktory. U metody srážecí polymerace se musí dbát na vysoký tlak, aby buten-1 byl stále v kapalném skupenství. Jestliže je isotaktický polybuten-1 vyráběn z plynné fáze, musí se udržovat tlak v rozmezí 3 MPa - 3,5 MPa. Tlak je regulován díky vypařování se monomerní části. [2]



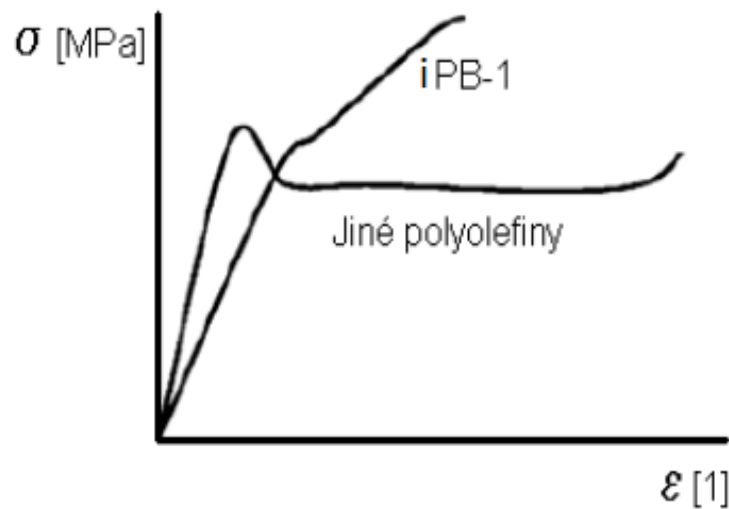
Obr. 3 Schéma chemické reakce

Vzniklý materiál (polymer) se vyznačuje velmi vysokou molekulovou hmotností, v rozmezí 770 000 až 3 000 000  $g \cdot mol^{-1}$ . Tato skutečnost spolu s poměrně vysokým podílem krystalické fáze napomáhá k velmi dobré odolnosti vzniku trhlin a odolnosti vůči tečení. [16]

#### 1.4 Vlastnosti iPB-1

iPB-1 má výbornou odolnost proti pružnosti ve velmi velkém spektru teplot. Dále má nízkou hmotnost a lineární teplotní roztažnost. V některých odvětvích se využívá jeho malé hlukové vodivosti. K dalším vynikajícím vlastnostem patří také vysoká chemická odolnost a vynikající odolnost vůči otěru za mokra.

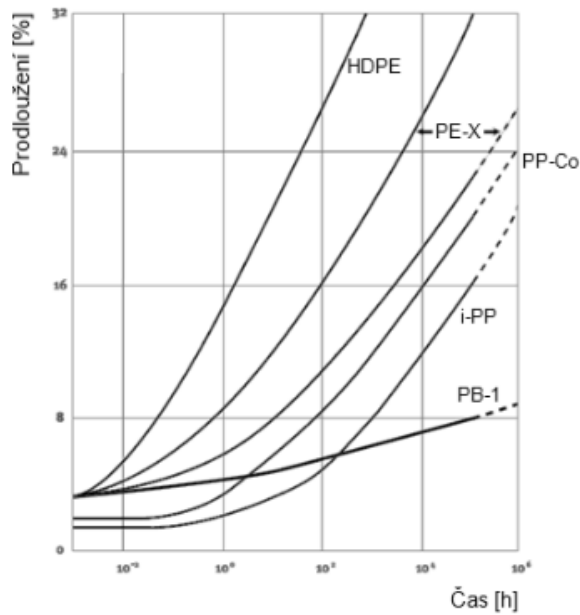
Isotaktický polypropylen (iPP) a isotaktický polybuten-1 jsou vysoce kompatibilní polymery z důvodu jejich podobné molekulární struktury. Z tohoto hlediska se iPB-1 využívá k úpravě mechanických vlastností a chování iPP. [6]



Obr. 4 Porovnání tahové zkoušky u iPB-1 a ostatních polyolefinů [14]

Na obrázku číslo 4 je patrné, že isotaktický polybuten-1 v porovnání s ostatními polyolefiny, má podstatně odlišný průběh tahové zkoušky. Nejdůležitější rozdíly má v mezi kluzu a v modulu pružnosti. Při stejném zatížení ostatních polyolefinů má isotaktický polybuten-1 větší deformaci, ale naopak iPB-1 na rozdíl od ostatních polyolefinů snese větší zatížení.

Mimořádná vysoká molekulová hmotnost společně s krystalinitou dává isotaktickému polybutenu-1 vysokou odolnost proti tečení. Tečení, jinak řečeno creep, patří k nejdůležitějším vlastnostem polymerních materiálů. Nezávisí jen na teplotě a napětí, ale též na čase. Ostatní polyolefiny v porovnání s iPB-1 mají mnohem nižší odolnost vůči tečení. [21]



Obr. 5 Srovnání creepového chování iPB-1  
s ostatními polyolefiny [20]

Z obrázku 5 je patrné, že isotaktický polybuten-1 má mnohem větší odolnost proti tečení než ostatní polyolefiny (jako např. iPP, vysoko hustotní polyetylen atd.). Díky této skutečnosti mají trubky vyráběné z iPB-1 menší tloušťky stěn než mají trubky vyrobené z polypropylenu nebo polyetylenu. Isotaktický polybuten-1 má oproti polypropylenu také vyšší houževnatost, schopnost materiálu při nárazech a ohýbání zůstat bez trhlin a vcelku, za běžných teplot (neplatí za mrazivých teplot). Odolnost vůči chemickým látkám a elektroizolační vlastnosti má podobné jako ostatní polyolefiny. [21]

Mezi další přednosti isotaktického polybutenu-1 patří taky vynikající odolnost vůči oděru. Proto patří jeho využití i k přepravě sypkých hmot způsobující oděr.

### 1.4.1 Fyzikální vlastnosti iPB-1

V tabulce 3 jsou uvedeny fyzikální vlastnosti isotaktického polybutenu-1 ve fázi I.

Tab. 3 iPB-1 - fyzikální vlastnosti [13]

Fyzikální vlastnost	Jednotka	Hodnota
Pevnost v tahu	[MPa]	40 - 80
Modul pružnosti v tahu	[GN/m <sup>2</sup> ]	2- 3
Prodloužení při přetržení	[%]	50 - 100
Pevnost v ohybu	[MPa]	50 - 100
Specifické teplo	[kJ/kg.°C]	2,15 - 2,6
Dlouhodobá teplota používání	[°C]	> 100
Specifická hustota	[-]	0,91 - 0,95
Smrštění	[mm/m]	0,025 - 0,05
Absorpce vody	[%] (50% rh)	< 1
Průhlednost	[-]	Mléčně zakalený - neprůhledný
Index lomu	[-]	1,52 - 1,53

### 1.4.2 Chemická odolnost iPB-1

Se zvyšující se teplotou isotaktického polybutenu-1 se jeho odolnost vůči chemickým látkám snižuje. Tudíž se musí s touto skutečností počítat při návrhu výrobku, použití výrobku a i při výrobním procesu.

Tab. 4 iPB-1 chemická odolnost [11]

Chemická látka	Schopnost odolnosti
Kyseliny	Dobrá
Alkoholy	Dobrá
Mastné uhlovodíky	Dobrá
Toluen	Dobře rozpustný
Chloroform	Dobře rozpustný
Benzen	Dobře rozpustný
Xylen	Dobře rozpustný
Oleje a maziva	Špatná
Aromatické uhlovodíky	Špatná

iPB-1 má dobrou chemickou odolnost vůči kyselinám, alkoholům a mastným uhlovodíkům. Naopak vůči aromatickým uhlovodíkům, olejům a mazivům má velmi špatnou

chemickou odolnost. V toluenu, chloroformu, benzenu a xylynu je isotaktický polybuten-1 dobře rozpustný.

## 1.5 Použití iPB-1

Isotaktický Polybuten-1 má na rozdíl od ostatních polyolefinů lepší vlastnosti v mnoha případech. K hlavním průmyslovým odvětvím využívajících tento materiál patří vodovodní a potrubní systémy.

Isotaktický polybuten-1 je možné použít na výrobu např.:

- flexibilních talkových potrubí pro studenou a teplou pitnou vodu
- radiátorových přípojek
- systémů potrubí pro plošné chlazení a vytápění nebo dálkové vytápění
- tavných lepidel
- ohřívačů vody
- lehce otevíratelných obalových materiálů. [6]



Obr. 6 Jedno z použití iPB-1 [6]

### 1.5.1 Potrubní systémy

K nejdůležitějším využitím iPB-1 patří výroba potrubních systémů, převážně pro teplou a studenou vodu, kde je kladen důraz na pružnost materiálu. Nejdůležitější vlastností je zvýšená teplotní odolnost proti hydrostatickému tlaku a otěru. Homopolymery iPB-1 mají modul pružnosti kolem 450 MPa. Mezi další využívané vlastnosti patří velmi nízká vodivost zvuku, nízká koroze a malá tepelná roztažnost. Na rozdíl od Severní Ameriky, kde se tyto potrubní systémy prodávají ve velkém rozsahu, je v Evropě poměrně malý po-

díl výrobků z polybutenu na trhu, ale poslední roky tento podíl narůstá. V České republice je zaznamenán mnohem větší nárůst využití a zpracování materiálu, než bylo dříve. [28]

### 1.5.2 Tavná lepidla

iPB-1 je možné míchat s velkou řadou pryskyřic. U využití na tavná lepidla poskytuje vysokou přilnavost, čas lepení, který se díky pomalejší kinetice krystalizace dá protáhnout až na 30 minut a soudržnost. Vylepšuje viskozitu lepidla a teplotní stabilitu. [5]

### 1.5.3 Plastové obaly

K dalším použití iPB-1 patří jeho využití v potravinářském průmyslu (výroba a použití obalových materiálů na potraviny). Vyhovuje k balení běžných léků a potravin. [5]

### 1.5.4 Další využití

Výrobky z iPB-1 mají uplatnění i jako výstelky domácích spotřebičů (např. domácí ohřívače vody, povlaky kabelů a drátů, podrážky a rozlišné výrobky, kde se cení především pružnost a tepelná odolnost materiálu. [5]

#### Výhody využití isotaktického polybutenu-1 pro potrubní systémy:

- dlouhá doba životnosti (za teplot do 95°C)
- vysoká chemická odolnost (i proti velmi vysoké koncentraci minerálních vod)
- odolnosti proti vápenitým segmentům
- dlouhá doba stálosti kvality povrchu stěn (ztráty tlaku nízké)
- lze využít i pro dopravu pitné vody (dle mezinárodních norem)

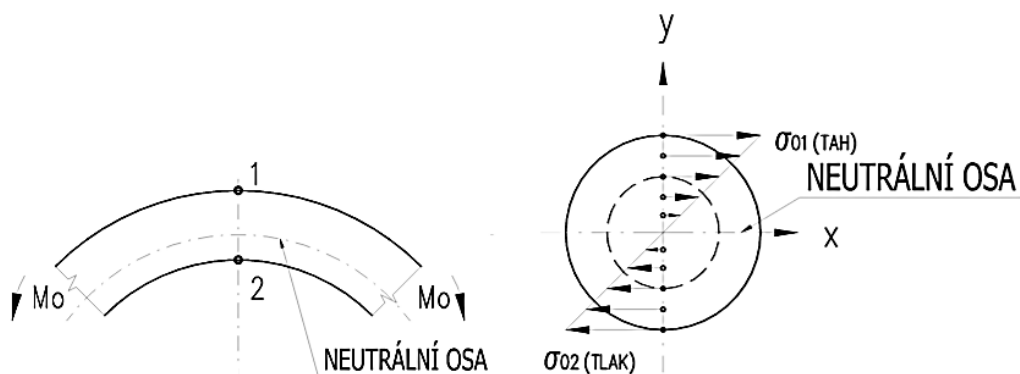
## 2 OHYBOVÁ ZKOUŠKA

Ohybová zkouška a její náležitosti se řídí normou ČSN EN ISO 178, kde je podrobně rozepsán popis přípravy vzorků, průběh měření a poté popis vyhodnocení naměřených a získaných dat.

### 2.1 Deformace ohybem

Ohybová deformace vzniká u těles, které jsou zatíženy silou působící kolmo nebo pod určitým daným úhlem na osu tělesa. Nebo pokud je těleso zatěžováno ohybovým momentem, což je moment vyvolaný v ose tělesa.

U materiálu, výrobku nebo jiných těles, které jsou namáhány na ohyb je napětí rozloženo nerovnoměrně po průřezu. Nejvyšší napětí se nachází na vnější straně ohybu. Směrem k neutrální ose se napětí snižuje. Avšak nejvyšší tlakové napětí se nachází na vnitřní straně. Neutrální osou se nazývá místo kde je nulové napětí a neutrální osa je průsečnice neutrální vrstvy s rovinou řezu součástí.



Obr. 7 Zkouška ohybem - znázornění neutrální osy a napětí [27]



## 2.2 Trhací stroj Zwick 1456

K měření ohybových vlastností materiálu se využívá trhací stroj Zwick 1456 s čelistmi určenými na ohybové namáhání.



*Obr. 8 Trhací stroj Zwick 1456 nastaven pro ohybovou zkoušku*

## 2.3 ČSN EN ISO 178

ČSN EN ISO 178 je česká technická norma evropské normy EN ISO 178:2010 pod názvem Plasty - stanovení ohybových vlastností. Norma popisuje metody pro stanovení ohybových vlastností tuhých plastů a polotuhých plastů za přesně definovaných podmínek. Norma definuje rozměry a náležitosti zkušebního tělesa a dále také rychlosti průběhu zkoušky. [26]

Metoda je využívána ke zjišťování chování zkušebních těles při namáhání ohybem a pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací za definovaných podmínek. [26]

Hlavní podstatou ohybové zkoušky je zatěžování zkušebního tělesa volně položeného na dvou podpěrách přitlačným trnem ve středu jejich rozpětí. Tato metoda se nazývá třibodový ohyb. [26]

Metoda je vhodná pro termoplasty využívané k tváření, vytlačování a odlévání a pro reaktoplasty používané k tváření. [26]

### 3 ZKOUŠKA TVRDOSTI

#### 3.1 Zkušební tělesa pro zkoušku tvrdosti

Pro zkoušku tvrdosti se nepřipravují žádná zvláštní zkušební tělesa. Používá se především rozšířené části zkušebního tělesa pro tahovou zkoušku nebo jiných zkušebních těles (ohybová zkouška). Vzorek musí mít dvě plochy rovnoběžné, bez okrajových přetoků. I nepatrné nerovnosti je třeba nejdříve vhodným způsobem obrousit. [4]

#### 3.2 Postup zkoušky tvrdosti

Tvrdot se zkouší vtlačováním cizího tělesa (např. kuličky, jehlanu) do zkušebního tělesa. Poté se zkouška hodnotí dle rozměrů důlku (vniknutí cizího do zkušebního tělesa), hloubky vniku apod. Během zkoušky a následně i po ní není zkušební těleso zničeno, proto se metoda používá ke zkoušení hotových výrobků. Hodnoty tvrdosti jsou závislé na době působení cizího tělesa, na jeho vlastnostech a rozměrech, velikosti zatížení, elastických vlastnostech zkoušeného materiálu a na teplotě v okolí. [4]

Pro plastické hmoty se používá pět metod:

1. podle Brinella
2. podle Vickerese
3. podle Rockwella
4. zkoseným kuželem (na konzistometru)
5. metoda Shore

#### 3.3 Metoda SHORE

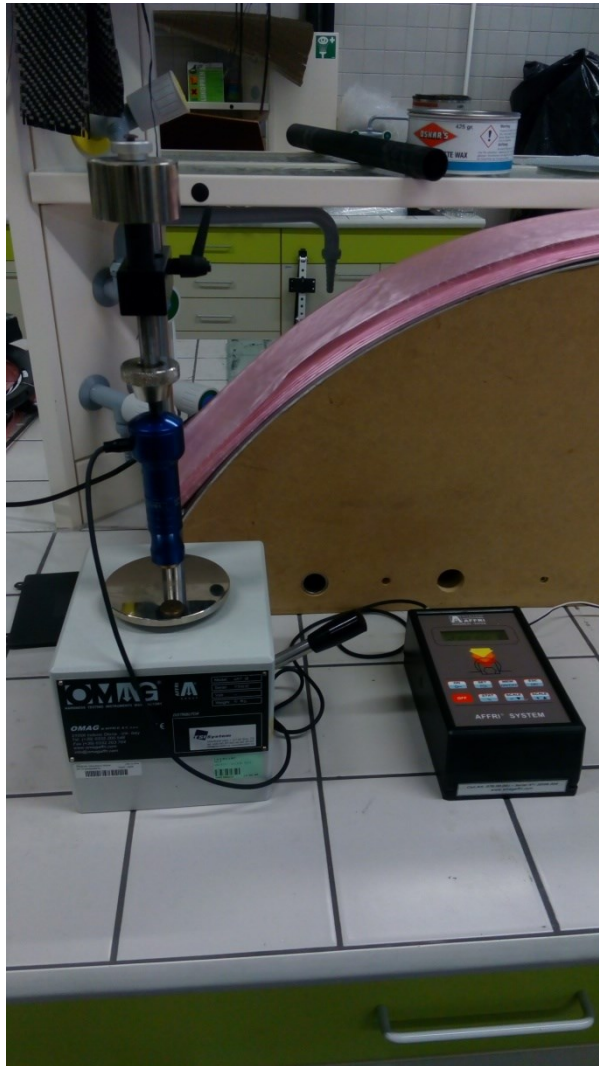
Tvrdot podle Shore se zařazuje mezi dynamicko-elastické zkoušky. Princip tvrdoměru spočívá v zatěžování materiálu pomocí hrotu a závaží.

Pro metodu Shore rozlišujeme dva druhy měření:

1. Shore A - používá se pro měření měkkých pryží, vtlačovaný je tupý hrot zatížený silou 12,5 N.
2. Shore D - využívá se pro měření tvrdých pryží, vtlačovaný je tupý hrot zatížený silou 50 N.

### 3.3.1 Metoda Shore D

Podstatou zkoušky je vtláčování hrotu daného tvaru do zkušební tělesa. Kladený odpor pryže je zajišťován pružinou. Tvrdost je nepřímě úměrná vniku ocelového hrotu do zkoušeného materiálu a závisí na modulu pružnosti a viskoelastickém stavu vulkanizátu. Měření se vyhodnocuje v jednotkách zvaných Shore D.



Obr. 9 Tvrdoměr Shore D

#### 3.3.1.1 Postup měření

Na začátku měření se položí zkušební tělísko na nepohyblivou rovnou část tvrdoměru. Pomocí páky se vjede hrotem do tělesa, kde dochází k průniku ostrého hrotu do zkoušeného materiálu. Hrot je zatížen silou po dobu 5 sekund, po odlehčení se odečte hodnota z digitálního displeje. Výsledkem měření z deseti naměřených hodnot je jejich aritmetický průměr.

## 4 HODNOCENÍ KRYSTALOVÉ STRUKTURY POLYMERŮ

Polymery nejsou plně krystalické, v každém případě se v ní nachází malá nebo i větší část amorfni. Poměr mezi podílem amorfni a krystalickým má dopad na všechny vlastnosti, z praktického hlediska zejména na fyzikálně mechanické vlastnosti. Kvůli této skutečnosti je potřeba určit krystalický a amorfni podíl v polymeru. Důležité je znát metody sledování krystalizace v polymerech, pro pochopení chování krystalických materiálů a pro sledování sekundární krystalizace.

### 4.1 Určení podílu krystalického a amorfniho

K určování těchto podílů se dá využít několik metod.

Nejznámější způsoby určení krystalického a amorfniho podílu:

- rentgenograficky (RTG difrakce) - metoda přímá. V diplomové práci bylo využito metody RTG difrakce.
- pyknometrická metoda - za pomoci pyknometru určení hustoty vzorku a následně krystalinita s pomoci známé hustoty zcela krystalického a amorfniho podílu polymeru
- objemová metoda (určení hustoty) - důležité znát měrné objemy (hustota) zcela krystalického a amorfniho polymeru (výpočet krystalinity)
- kalorimetrická metoda (např. diferenční kompenzační kalorimetrii - DSC) - základem je zjištění  $\Delta H$  vzorku, poté srovnání se známými hodnotami  $\Delta H$  amorfni a krystalické fáze
- metoda hydrostatického vážení - stanovení hustoty a následně výpočet krystalinity
- infračervená spektrometrie - na základě srovnání infračervených spekter amorfni a krystalických polymerů
- jaderná magnetická rezonance [4]

### 4.2 Stanovení krystalinity rentgenograficky

O stavu krystalové struktury polymerů získáme informaci z difrakce RTG paprsků. Dále taky v RTG difrakčním spektru můžeme pozorovat přítomnost amorfniho difúzního pozadí. Porovnáním ploch obou složek získáme kvantitativní přehled o velikosti fáze krystalické i amorfni.

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je krátkovlnný svazek elektromagnetického záření, s vysokou energetickou hodnotou. Rentgenografický svazek je proud částic (fotonů), které mají energii  $E$ , nebo elektromagnetické pole vymezené vlnovou délkou  $\lambda$  a frekvencí  $\nu$ .

#### 4.2.1 Braggova rovnice

Na dvě rovnoběžné krystalické roviny dopadá rentgenové záření. Paprsky, které dopadají na roviny jsou ve fázi (rovnoběžné). Při dopadu na horní rovině se první paprsek rozptýlí (odrazí), na druhou rovinu dopadne druhý paprsek později a taky se rozptýlí. Oba odražené paprsky musí být znovu ve fázi, aby došlo ke zvýšení jejich intenzity. Kvůli této skutečnosti musí být vzdálenost, kterou urazí druhý paprsek oproti prvnímu ( $BC + CD$ ), rovna celistvému násobku  $n$  vlnové délky  $\lambda$  dopadajícího záření:

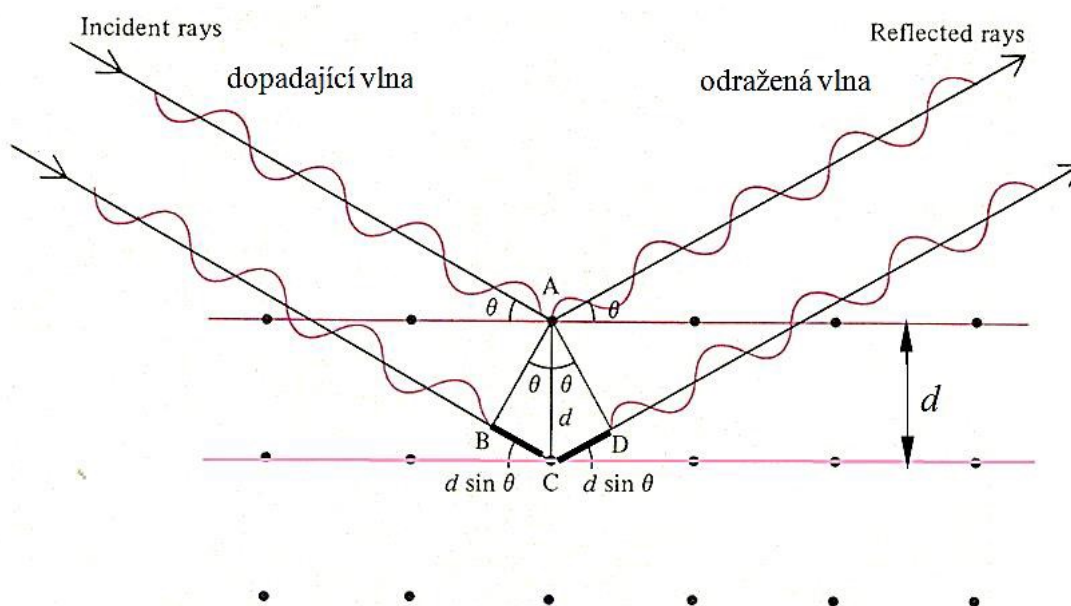
$$BC + CD = n \lambda = 2 d \sin \theta$$

$d$  - vzdálenost mezi sousedními rovinami krystalu

$\theta$  - úhel dopadu paprsku na krystalickou rovinu

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

RTG difrakce nám posléze umožní stanovit vzdálenost mezi rovinami krystalu.



Obr. 10 Dopad a odraz rentgenového záření na krystalické roviny [31]

### 4.3 Rentgenová difrakce

Historie rentgenu a rentgenových paprsků se datuje od roku 1895, kdy byly objeveny paprsky - X (W. C. Roentgen). V roce 1912 byla pozorována rentgenová difrakce. V důsledku ozáření skalice modré bylo zaznamenáno rozptýlení energie, která se šířila pouze v některých směrech. [22, 23]

Mezi lety 1912 a 1922 byly poprvé určeny krystalové struktury prvků, jednoduchých anorganických sloučenin i prvních organických látek - za pomoci monochromatického RTG svazku. Tento objev je připisován W. L. Braggovi a jeho otci W. H. Braggovi. [22]

### 4.4 Rentgenové záření

Rentgenové záření má vlnovou délku  $10^{-12}$  m až  $10^{-8}$  m. Podle vlnové délky se rozděluje na měkké ( $10^{-12}$  m až  $10^{-10}$  m) a tvrdé ( $10^{-10}$  m až  $10^{-12}$  m). Dle způsobu vzniku lze také dělit rentgenové záření na charakteristické a brzdné. [22]

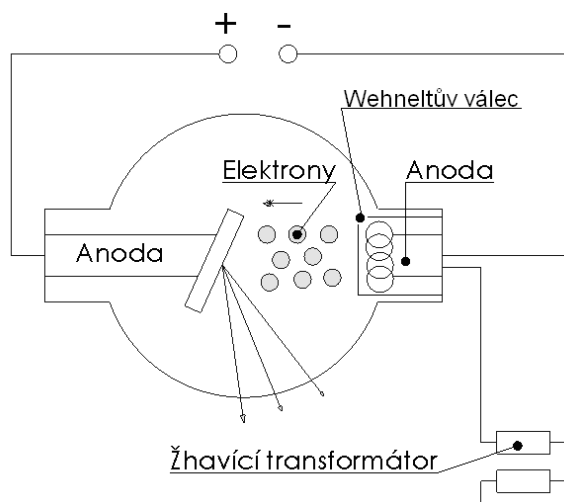
Rentgenové záření brzdné je typické tím, že při dopadu elektronu na povrch zkoumané látky elektron ztrácí svoji energii, což má za následek vyzařování elektromagnetických vln. Získaný záznam je charakterizován spojitým spektrem. [22]

Charakteristické záření vzniká za pomoci předávání energie materiálu v takové míře až dojde k uvolňování vnitřního elektronu. Volné místo je obsazeno elektronem z vyššího orbitalu, což doprovází uvolnění energie. Vzniká čárkové spektrum, které charakterizuje daný materiál. [22]

Rentgenovým zářením dochází k jeho absorpci, difrakci a sekundární emisi (fluorescenci). Z hlediska vyhodnocování struktury není absorpce významná. Difrakce se využívá k strukturní analýze, sekundární emise pro analýzu prvkovou. [22]

#### 4.5 Vznik RTG záření

V laboratořích se jako zdroj RTG záření využívá zpravidla rentgenová trubice, která se skládá z evakuované skleněné trubice, anody, katody a Wehneltova válce. Emitované elektrony jsou díky Wehneltovu válci, který je s katodou vodivě propojen a zároveň ji obklopuje, fokusovány na povrch anody. Jakmile dopadnou elektrony se vzniklá energie přemění na teplo (potřeba chlazení) za doprovodu vzniku RTG záření. [22, 23]



Obr. 11 Zdroj RTG záření [24]

#### 4.6 RTG difrakce

Měření využívající RTG difrakci je prováděno na základě dvou vlastností záření:

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

Metody měření difrakce je možno dělit z mnoha různých hledisek, jako je například dělení podle měřeného vzorku, nebo podle použitého záření a nebo podle způsobu detekce.



Tyto rozdělení se také dále dělí na:

1. Dělení podle měřeného vzorku
  - monokrystalické
  - polykrystalické
2. Podle použitého záření
  - monochromatické
  - polychromatické
3. Podle způsobu detekce
  - filmové
  - nefilmové

Pro záznamy z měření RTG lze v dnešní době využívat tyto metody:

- fotografické účinky (fotografické desky a filmy)
- chemické účinky (krystalové dozimetry)
- luminiscenční účinky (scintilační počítače)
- ionizace plynů (G-M detektory, ionizační komory) [25]

Rentgenovou difrakcí se kromě identifikace polymerů dá zjistit i strukturní složení směsí, kdy se zjišťuje kolik směs obsahuje krystalické a amorfnní části jednotlivých složek.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 CÍL PRÁCE

Cílem zadané diplomové práce bylo zjištění vlivu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I na mechanické vlastnosti isotaktického polybutenu-1. Jednalo se o zjištění ohybové tuhosti materiálu a tvrdosti Shore D. Pro tyto zkoušky byly zhotoveny vzorky ze dvou druhů materiálu, první materiál Topyl PB 0110M a druhý Topyl PB 8640M. Dále se práce zabývala změnou hmotnosti v průběhu několika dní vlivem odlišných prostředí vytvořených z oxidu fosforečného, vzduchu a par benzenu a xylenu. Pro tyto účely byly zhotoveny kruhové destičky o různých tloušťkách.

Každý vzorek byl vyhodnocován denně od zhotovení vzorku až po ukončení experimentu po 2 týdnech na:

- množství fáze I vůči fázi II
- poločas přechodu z fáze II na fázi I

## 6 POUŽITÉ MATERIÁLY PRO MĚŘENÍ V DIPLOMOVÉ PRÁCI

Pro měření a vyhodnocování mechanických vlastností v diplomové práci byly použity 2 materiály různých vlastností, z kterých byly připraveny podle normy ČSN ISO EN 178 vzorky na ohybovou zkoušku. Použitý materiál byl isotaktický polybuten-1 od firmy Lyondell Basell (Holandsko). První z nich byl Toppyl PB 0110M a druhý byl kopolymer Toppyl PB 8460M.

### 6.1 Vlastnosti materiálu Toppyl PB 0110M

Materiál Toppyl PB 0110M je semi-krystalický homopolymer, který se využívá v případech požadavků na tečení, environmentálních napětí odolnosti proti tvorbě trhlin a zvýšené výkonnosti. [18]

Tento polymer je vysoce kompatibilní s polypropylenem vzhledem k jeho podobné molekulární struktuře. Může být použit pro zlepšení mechanických vlastností při zvýšených teplotách. Je méně kompatibilní ve směsích s polyetylenem, ale je snadno dispergovatelný. Tvoří strukturu dvou fází, která je základem pro technologii odlupování těsnění pro snadnou aplikaci otevírání balení. [18]

Poměrně pomalá kinetika krystalizace umožňuje vynikající smáčivost. [18]

Tab. 5 Toppyl PB 0110M - fyzikální vlastnosti [18]

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,914
MFI - Index toku taveniny (190°C/2,16kg)	[g/10min]	0,4
Modul pružnosti	[MPa]	450
Teplota tání	[°C]	117
Pevnost v tahu na mezi kluzu	[MPa]	19,5
Mez pevnosti při přetržení	[MPa]	35
Prodloužení při přetržení	[%]	300

### 6.2 Vlastnosti materiálu Toppyl PB 8640M

Materiál Toppyl PB 8640M je náhodný kopolymer butenu-1 s nízkým obsahem etylenu. [19]

V polymerních směsích s polyetylenem tvoří samostatnou, ale dobře rozptýlenou fázi. Jeho primární použití je jako minoritní složka směsi v těsnící vrstvě snadno otvíracích obalových fólií vyrobených vytlačováním. [19]

Směs PE s Topyl PB 8640M, může být etylen homopolymer nebo kopolymer v rozmezí indexu toku taveniny 0,7 až 2,0 g / 10 min. [19]

Topyl PB 8640M je vysoce kompatibilní s polypropylenem díky své podobné molekulární struktuře a může být použit k úpravě těsnícího chování PP nebo mechanických vlastností. jako je rázová pevnost. [19]

iPB-1 krystalizuje pomalu a je velmi citlivý na smykové napětí. [19]

*Tab. 6 Topyl PB 8640M - fyzikální vlastnosti [19]*

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,906
MFI - Index toku taveniny (190°C/2,16kg)	[g/10min]	1
Modul pružnosti	[MPa]	250
Teplota tání	[°C]	97
Mez pevnosti při přetržení	[MPa]	30
Prodloužení při přetržení	[%]	300

## 7 PŘÍPRAVA VZORKŮ NA ZKOUŠKY

Příprava vzorků byla prováděna pomocí kalibrovaných vah, kde byla navažována hmotnost potřebná na vyplnění dutiny formy. Zkušební tělesa byla posléze vylisována, při teplotě 160°C a po dobu 5 minut, za využití ručního lisu. Pro ohybovou zkoušku byla zhotovena zkušební tělíska dle normy ČSN EN ISO 178 a pro zkušební tělesa na měření difuze byly zhotoveny vzorky v různých tloušťkách desek.

### 7.1 Navažování potřebného množství pro zkušební vzorky na ohybovou zkoušku

Pro navažování byla využita váha.

*Výpočet objemu zkušebního tělesa:*

$$V_{kvádr} = a \cdot b \cdot c$$

$$V_{kvádr} = 70 \cdot 10 \cdot 4 = \underline{\underline{2800 \text{ mm}^3}}$$

$$V_{válec} = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

$$V_{válec} = \pi \cdot 5^2 \cdot 4 = \underline{\underline{314 \text{ mm}^3}}$$

$$\text{Celkový objem: } V_c = V_{kvádr} + V_{válec} = 2800 + 314 = 3114 \text{ mm}^3 = 3,114 \text{ cm}^3$$

*Tab. 7 Hmotnost navážky jednotlivých materiálů*

Materiál	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Hmotnost navážky [g]
Topyl PB 0110M	0,914	2,850
Topyl PB 8640M	0,906	2,821

*Výpočet hmotnosti navážky pro materiál Topyl PB 0110M:*

$$m = \rho \cdot V$$

$$m = 0,914 \cdot 3,114 = \underline{\underline{2,850 \text{ g}}}$$

## 7.2 Lisování zkušebních těles

Lisování zkušebních těles bylo prováděno na ručním lisu. Lis byl přehřát na teplotu 160 °C. Společně s lisem byly vytemperovány kovové desky i forma na zkušební tělesa. Podle normy ČSN EN ISO178 byla zhotovena forma, která měla délku 70 mm, šířku 10 mm a výšku 10 mm.

Materiál ve formě granulátu se navažoval na vahách podle vypočtené potřebné hmotnosti k úplnému naplnění dutiny, poté se vsypával do formy na zkušební tělesa. Celá forma byla potom vložena do lisu k vylisování destiček.



*Obr. 12 Forma na zkušební tělesa*

## 7.3 Značení zkušebních vzorků

Po vylisování vzorků byly vzorky vloženy do jednotlivých sklenic, ve kterých bylo vytvořeno pomocí chemických látek požadované prostředí.

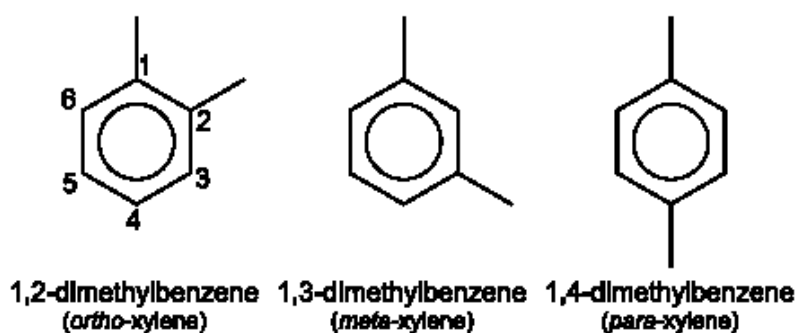
V každé sklenici se nacházelo prostředí vytvořené chemickou látkou umístěnou v malé lahvičce, aby docházelo k odpařování a zachytávání látky ve sklenici. Uzavření sklenice bylo nezbytné kvůli bezpečnosti a hlavně z důvodu zabránění unikání látky do ovzduší.

## 8 POUŽITÁ PROSTŘEDÍ

Do diplomové práce pro zkoušení mechanických vlastností bylo vybráno celkem 5 prostředí, a to xylen, benzen, kyselina fluorovodíková a  $P_2O_5$  (oxid fosforečný sloužící jako desikant - vysoušedlo odstraňující páry  $H_2O$ ). Vzorky byly vystaveny zvoleným prostředím v co nejkratším čase po roztavení po celou dobu probíhajícího fázového přechodu  $II \rightarrow I$  pro zkoumaný materiál iPB-1. Prostředí byla vytvořena uvnitř uzavíratelných nádob, aby nedošlo k samovolnému odpařování do okolního vzduchu.

### 8.1 Xylen

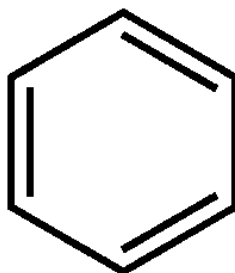
Xylen neboli xylol je směs tří izomerů aromatického uhlovodíku (dimethylbenzene), který se používá jako rozpouštědlo. Je to čirá, bezbarvá kapalina s nasládlým zápachem. Xylen patří mezi hořlaviny. Při manipulaci s xylenem se musí dbát zvýšené opatrnosti z důsledku jeho negativního vlivu na červené krvinky v těle člověka.



Obr. 13 Strukturální vzorce - xylen

### 8.2 Benzen

Benzen je organická sloučenina. Při pokojové teplotě bezbarvá, hořlavá a toxická kapalina známá svými karcinogenními účinky. Má mnohem menší hustotu než voda, ve které je i málo rozpustný.

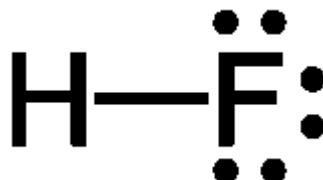


Obr. 14 Strukturální vzorec benzenu



### 8.3 Kyselina fluorovodíková (HF)

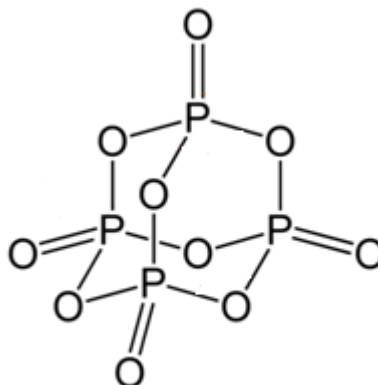
Kyselina fluorovodíková (HF) je vodným roztokem fluorovodíku. Ten je za normálních teplot bezbarvý, velmi vysoce toxický plyn. Roztok použitý pro vytvoření prostředí v diplomové práci byl bezbarvý, dýmající kapalina s vysoce leptavými účinky.



Obr. 15 Kyselina fluorovodíková - strukturní vzorec

### 8.4 Oxid fosforečný (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Oxid fosforečný patří mezi anorganické oxidy. Patří mezi nejběžnější a nejdůležitější oxid fosforu. Vzniká při hoření fosforu na vzduchu. Oxid fosforečný je bílý prášek, velmi dobře rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech a je vysoce hygroskopický. V našem případě slouží i jako vysoušedlo (desikant).



Obr. 16 Oxid fosforečný - strukturní vzorec

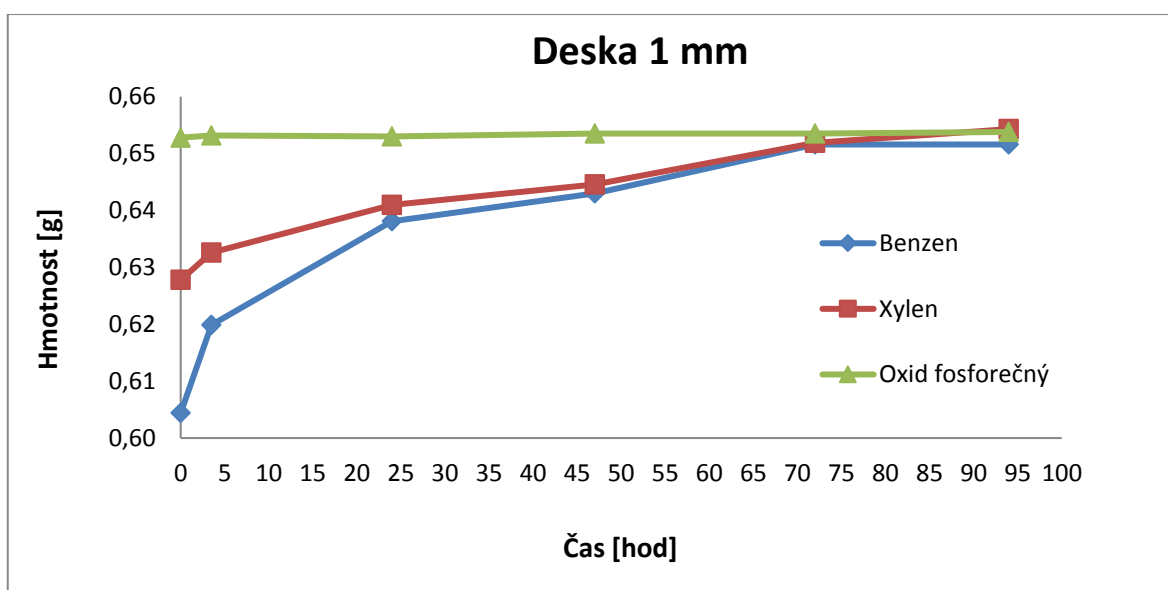
## 9 VLIV DIFÚZE PROSTŘEDÍ PRO MĚŘENÍ ROZDÍLU HMOTNOSTÍ

Pro měření hmotnosti v závislosti na čase v určitých prostředí ke stanovení difúze rozpouštědla byly zvoleny 3 prostředí. Zkušební tělesa byla vylisována kruhového tvaru a různých tloušťek. Prvním z nich byl benzen, druhý xylen a třetí vysušující prostředí z oxidu fosforečného. Vzorky byly po roztavení (160°C, 5min) vystaveny působení prostředí a v určených časových intervalech byla stanovena jejich hmotnost pomocí analytických vah (Kern, Německo) s přesností 0,1 mg.

### 9.1 Tloušťka desky 1 milimetr

Tab. 8 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 1 mm

1. tloušťka desky 1 mm			Hmotnost [g] ± 0,1 mg					
Číslo vzorku	Prostředí	Tloušťka [mm]	Po vylisování	3,5 hod	24 hod	47 hod	72 hod	94 hod
1. vzorek	Benzen	0,6	0,6044	0,6199	0,6381	0,6430	0,6516	0,6516
2. vzorek	Xylen	0,6	0,6278	0,6326	0,6410	0,6446	0,6519	0,6543
3. vzorek	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6	0,6528	0,6532	0,6530	0,6535	0,6535	0,6538



Obr. 17 Závislost hmotnosti na čase u desky 1 mm

Z grafu vyplívá, že hmotnost vzorku o tloušťce 1 mm se během měření, které trvalo 5 dní, v prostředí oxidu fosforečného, nezměnila.

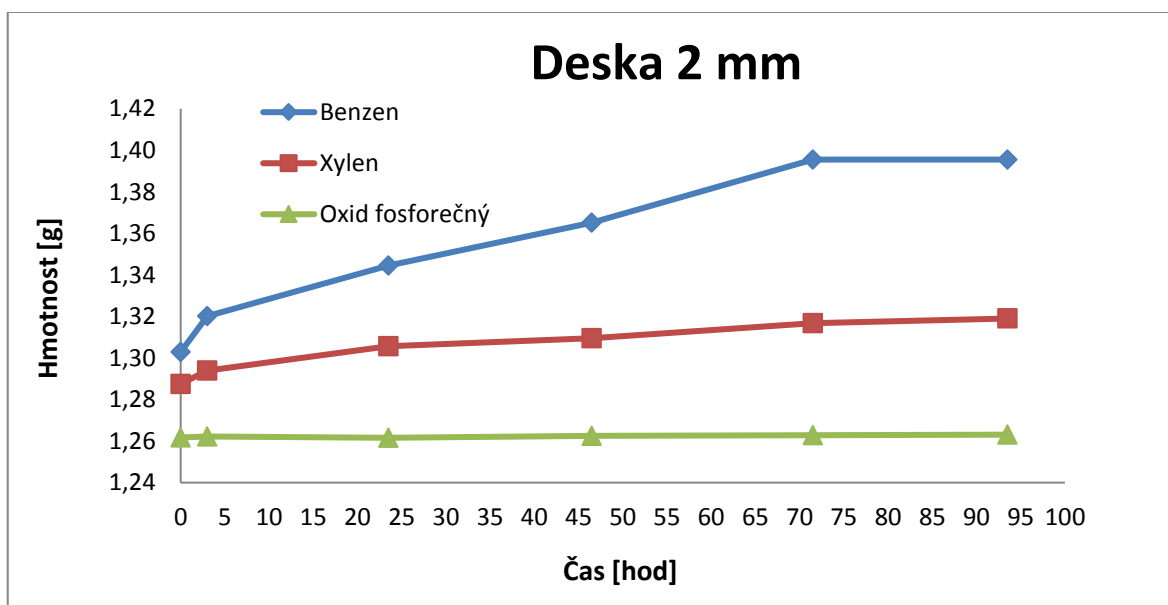
Naopak u vzorku vloženého do prostředí benzenu došlo k velkému nárůstu, hmotnost se zvýšila z 0,6044 g na 0,6516 g. Procentuální nárůst byl 8 % jeho celkové hmotnosti.

U vzorku vloženého do prostředí xylenu byl nárůst 4,2 % jeho celkové hmotnosti. Hmotnost se z počáteční hodnoty 0,6278 g zvýšila na 0,6543 g.

## 9.2 Tloušťka desky 2 milimetry

Tab. 9 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 2 mm

2. tloušťka desky 2 mm			Hmotnost [g] ± 0,1 mg					
Číslo vzorku	Prostředí	Tloušťka [mm]	Po vylisování	3 hod	23,5 hod	46,5 hod	71,5 hod	93,5 hod
1. vzorek	Benzen	2	1,3029	1,3202	1,3445	1,3652	1,3955	1,3955
2. vzorek	Xylen	2	1,2875	1,2940	1,3057	1,3095	1,3167	1,3190
3. vzorek	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,6	1,2617	1,2622	1,2616	1,2625	1,2628	1,2631



Obr. 18 Závislost hmotnosti na čase u desky 2 mm

Obrázek 18 ukazuje změnu hmotnosti u vzorku vloženého do prostředí benzenu během 4 dní, další den se hmotnost už nezměnila, došlo k úplnému nasycení vzorku parami benzenu, tudíž se hmotnost zastavila na 1,3955 g. Nárůst v tomto případě byl 7,1 %.

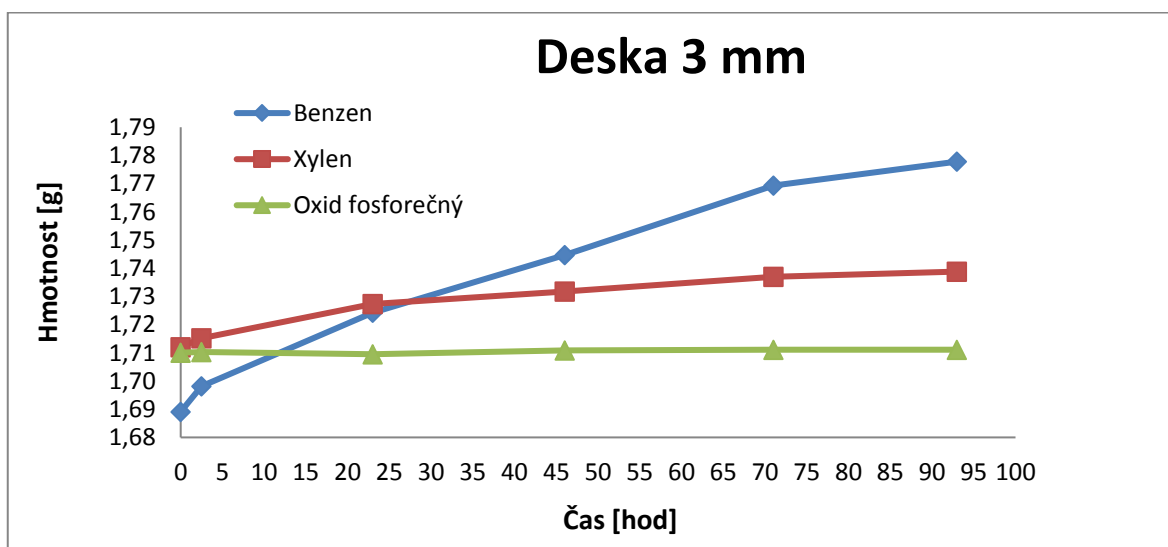
Vzorek v prostředí xylenu zvýšil svoji hmotnost z 1,2875 g na hmotnost 1,3190 g. Váha se procentuálně zvýšila o 2,5 %.

Vzorek vystavený působení oxidu fosforečného hmotnost výrazně nezměnil. Jeho váha se změnila z 1,2617 g na 1,2631 g. Rozdíl mezi hmotnostmi první den a poslední den měření činil pouze 0,0014 g.

### 9.3 Tloušťka desky 3 milimetry

Tab. 10 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 3 mm

3. tloušťka desky 3 mm			Hmotnost [g] ± 0,1 mg					
Číslo vzorku	Prostředí	Tloušťka [mm]	Po vylisování	2,5 hod	23 hod	46 hod	71 hod	93 hod
1. vzorek	Benzen	3,2	1,6891	1,6981	1,7242	1,7447	1,7693	1,7778
2. vzorek	Xylen	3,2	1,7120	1,7152	1,7273	1,7317	1,7370	1,7388
3. vzorek	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,2	1,7101	1,7103	1,7095	1,7108	1,7111	1,7111



Obr. 19 Závislost hmotnosti na čase u desky 3 mm

Z obrázku 19 a tabulky je zřejmé jen nepatrné zvýšení hmotnosti vzorku v prostředí oxidu fosforečném a to o 0,001 g.

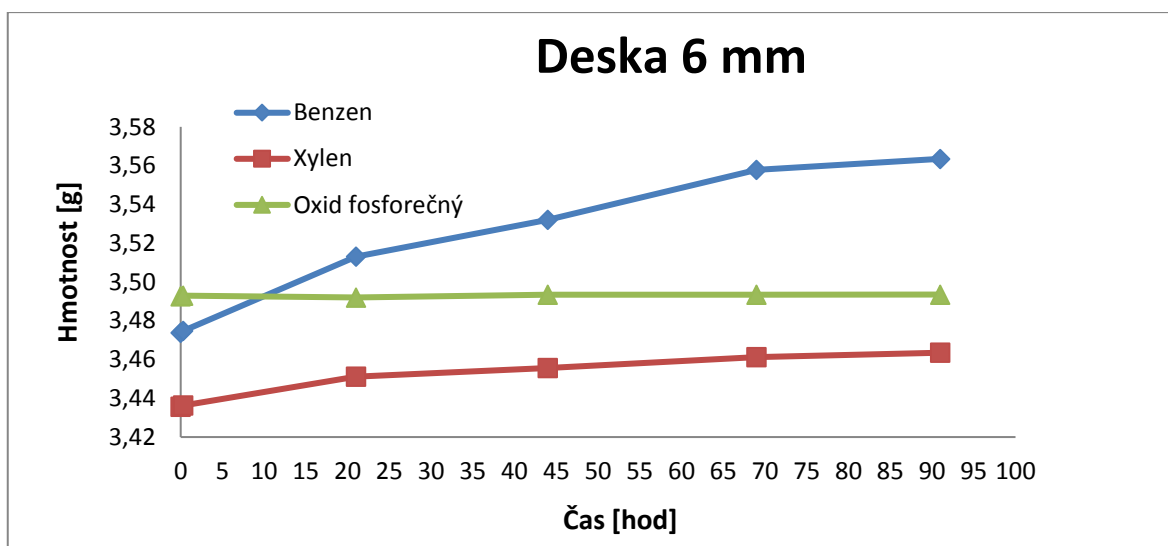
Hmotnost vzorku v parách xylenu narostla z 1,7120 g na 1,7388 g. Procentuálně se zvedla hmotnost o 1,6 %.

Při počátečním měření vzorku v prostředí benzenu byla změřena hmotnost 1,6891 g, po ukončení měření byla váha 1,7778 g. Nárůst byl 5,3 %.

#### 9.4 Tloušťka desky 6 milimetrů

Tab. 11 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 6 mm

4. tloušťka desky 5 mm			Hmotnost [g] ± 0,1 mg					
Číslo vzorku	Prostředí	Tloušťka [mm]	Po vylisování	0,3 hod	21 hod	44 hod	69 hod	91 hod
1. vzorek	Benzen	5,6	3,4738	3,4747	3,5131	3,5320	3,5578	3,5635
2. vzorek	Xylen	5,6	3,4357	3,4363	3,4511	3,4556	3,4612	3,4635
3. vzorek	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	3,4926	3,4929	3,4920	3,4934	3,4934	3,4935



Obr. 20 Závislost hmotnosti na čase u desky 5 mm

Hmotnost vzorku v prostředí oxidu fosforečném klesla o 0,0239 g. Tato změna byla způsobena tím, že oxid fosforečný vysušuje vodu ze vzorku (desikant), kterou mohl přijmout z okolí nebo z pokožky při měření, tudíž se hmotnost snížila.

Hmotnost destičky v prostředí benzenu se zvýšila z 3,4738 g na 3,5635 g. Nárůst byl tedy přibližně 2,6 %.

Vzorek v prostředí xylynu vážil po prvním měření 3,4357 g, po 5 dnech se hmotnost zvedla na 3,4635 g. Nárůst byl pouhých 0,8 %.

## 10 ZJIŠTĚNÍ POLOČASU PŘECHODU Z FÁZE II NA FÁZI I PRO IPB-1

Měření přechodu z fáze II na fázi I u vybraného materiálu (PB 0110M a PB 8640M) vystaveného zvoleným prostředím (benzen, xylen, vzduch, oxid fosforečný a kyselina fluorovodíková) bylo prováděno pomocí RTG difrakce záření. Vzorky byly roztaveny, vystaveny působení prostředí a v pravidelných časových intervalech byl změřen RTG difrakční záznam.

### 10.1 Měření poločasu přechodu

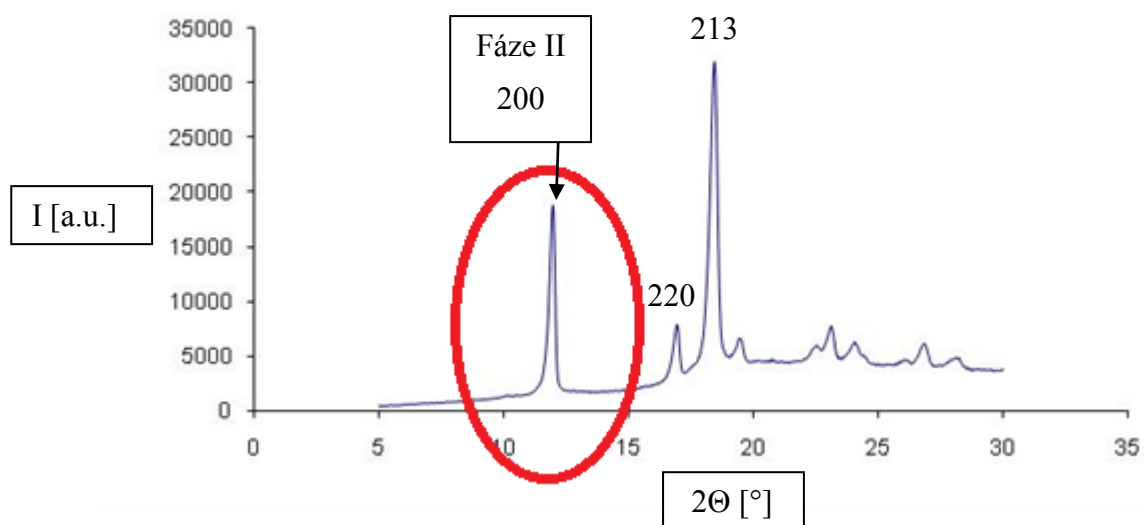
K měření poločasu přechodu iPB-1 z nestabilní fáze II na stabilní fázi I byl použit rentgenový difraktometr X'Pert Pro (Nizozemí). Rentgenka  $\text{CuK}\alpha$  a Ni filtr. K dalším vybavením přístroje patří i pozičně citlivý detektor X'Celerator.

Vzorky byly v pevném skupenství. K měření byla využita Bragg - Brentanova konfigurace přístroje, napětí 40 kV a proud 30 mA. Měření bylo prováděno v rozsahu  $2\Theta$  od  $5^\circ$  do  $30^\circ$ .



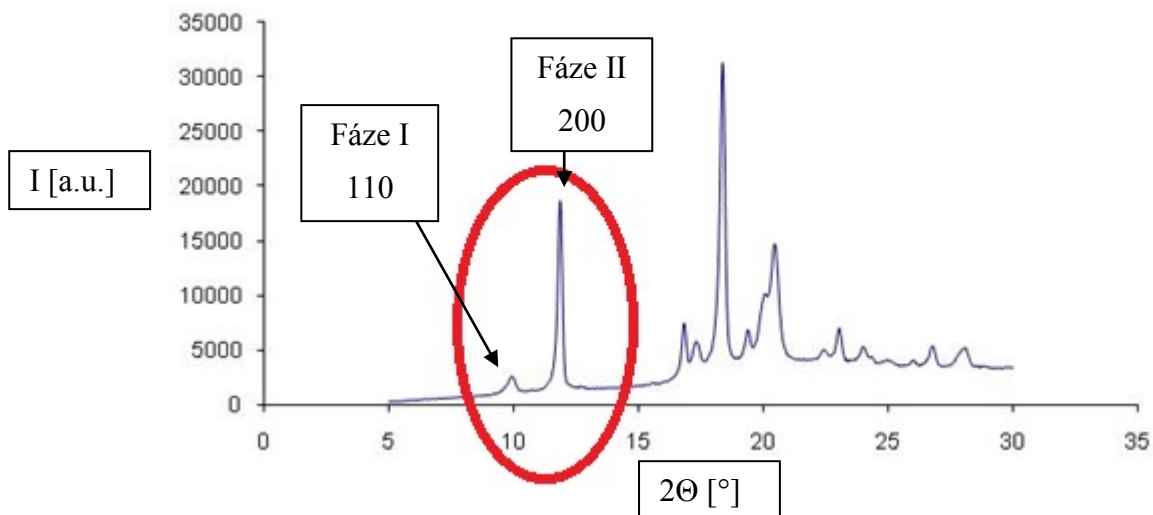
Obr. 21 Rentgenový difraktometr X'Pert Pro (Nizozemí) [30]

## 10.2 Postup měření RTG difrakce



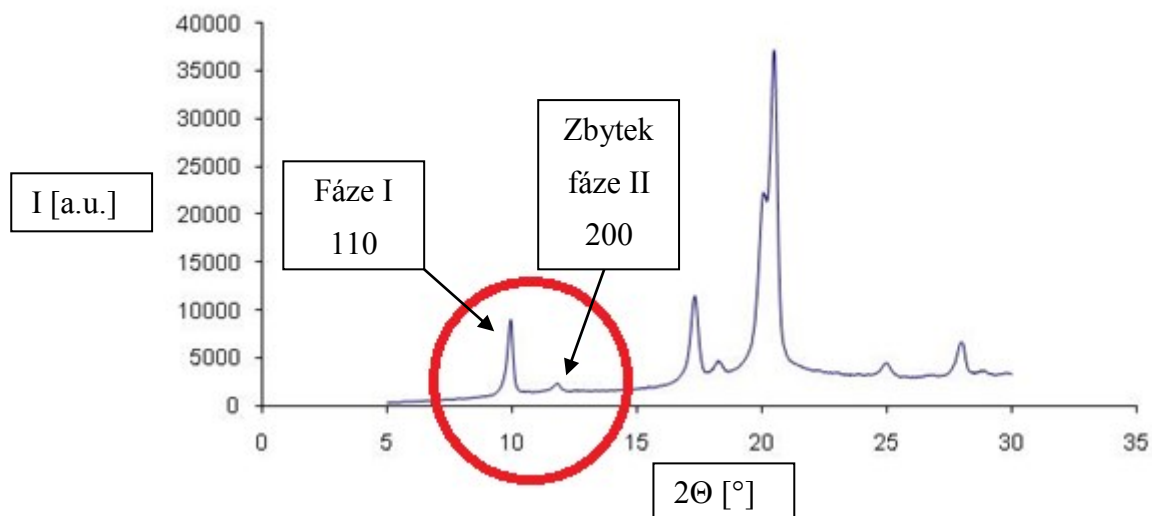
Obr. 22 PB 0110M v prostředí xylenu ihned po roztavení

Graf 17 ukazuje vzorek PB 0110M v prostředí xylenu měřený bezprostředně po roztavení. Přítomna je pouze fáze II.



Obr. 23 PB 0110M v prostředí xylenu po 24 hodinách

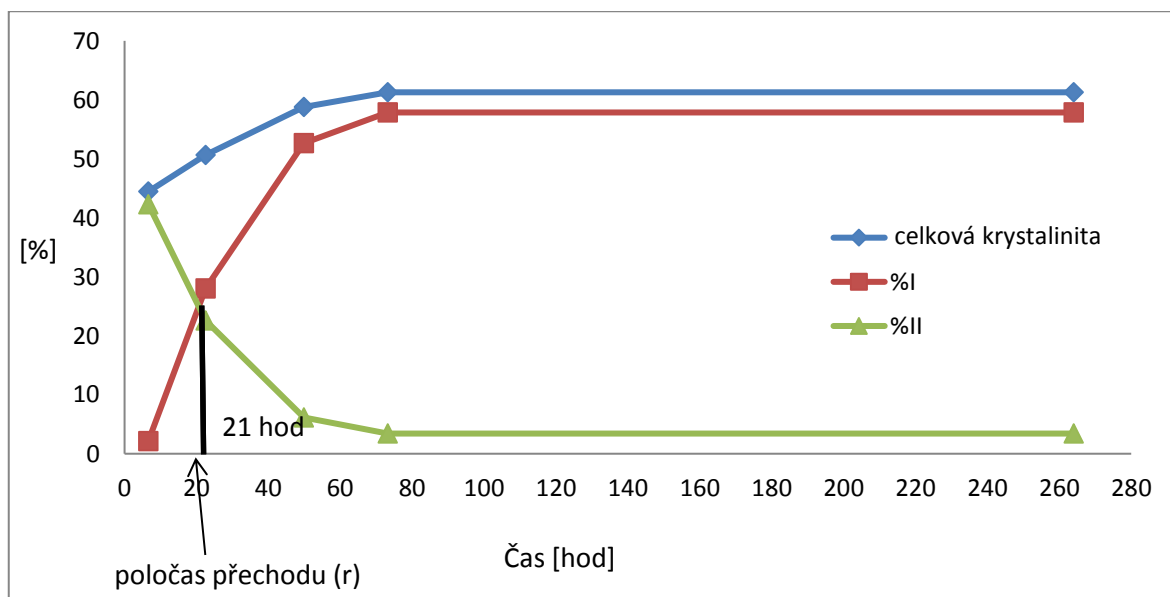
Na obrázku 18 si lze všimnout vytváření fáze I iPB-1. Materiál byl vložen do prostředí xylenu. Stále zde převažuje nestabilní fáze II, která postupně přechází do fáze I. Měření bylo provedeno 24 hodin po vložení vzorku do prostředí.



Obr. 24 PB 0110M v prostředí xylenu po 48 hodinách

Z obrázku 19, podle rentgenového měření, lze vidět kompletní přechod z nestabilní fáze II na stabilní fázi I, kde se v materiálu už nachází jen fáze I a malý zbytek fáze II. Měření bylo provedeno po 48 hodinách od roztavení vzorku a následném vystavení působení prostředí xylenu.

Celkový obsah krystalinity ve vzorku ( $X_{I+II}$ ) se vypočítá z poměru součtu difrakčních píků krystalických oblastí ku amorfní oblasti. Podíl fáze I ( $X_I$ ) a II ( $X_{II}$ ) byl stanoven porovnáním píku z krystalu všech iPB-1 píku patřící do fáze I a fáze II poslední den měření (12.den).



Obr. 25 Postup zjištění poločasu přechodu



Poločas přechodu  $r$  získáme díky průsečíku křivky udávající procentuální podíl fáze II a procentuální podíl fáze I. Tam kde dojde k průsečíku se vede kolmo přímka, aby protnula časovou osu, poté odečteme hodnotu  $r$ . Poločas fázového přechodu  $r$  představuje čas, kdy procentuální část fáze I během transformace se rovná procentuální části netransformované fáze II.

Velikost krystalů ( $L$ ) se vyhodnocuje z šířky píku v polovině intenzity dle Scherrerovy rovnice. Hodnoty  $L$  byly vypočteny pro pík 200 fáze II při prvním měření po roztavení vzorku a pro pík 110 fáze I při posledním měření RTG difrakčního záznamu daného vzorku. [35]

Scherrerova rovnice:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} [\text{Å}]$$

Tab. 12 Vliv rychlosti difúze prostředí na fázový přechod II  $\rightarrow$  I iPB-1

Prostředí	X <sub>I+II</sub> [%]	X <sub>I</sub> [%]	X <sub>II</sub> [%]	r, h	L <sub>200</sub> [Å]	L <sub>110</sub> [Å]
Benzen - 1 mm	53	52	2	1	210	288
Benzen - 2 mm	58	55	2	3,5	419	340
Benzen - 3 mm	57	57	0	10	275	185
Benzen - 6 mm	64	53	11	13	493	369
Xylen - 1 mm	57	54	3	13	439	396
Xylen - 2 mm	55	52	2	14	457	468
Xylen - 3 mm	55	53	3	15	532	381
Xylen - 6 mm	63	53	10	16	614	518
Oxid fosforečný - 1 mm	56	49	7	30	503	422
Oxid fosforečný - 2 mm	60	52	8	42	494	437
Oxid fosforečný - 3 mm	59	52	7	37	513	505
Oxid fosforečný - 6 mm	67	64	3	30	457	502
Vzduch - 1 mm	55	47	8	88	350	355
Vzduch - 2 mm	59	52	7	47	444	451
Vzduch - 3 mm	57	51	6	23	375	477
Vzduch - 6 mm	65	61	4	36	494	426

Poločas fázového přechodu II  $\rightarrow$  I iPB-1 byl nejnižší v prostředí benzenu (1 hod pro tloušťku vzorku 1mm), pak v xylynu (13h pro tloušťku 1mm). Prostředí vzduchu mělo

hodnotu  $r$  vyšší než jako standardní vzorek vystavený působení  $P_2O_5$  odstraňující vlivu vodních par. S vzrůstající tloušťkou vzorku je pro prostředí rozpouštědel pro iPB-1 (xylen a benzen) patrný vliv difúze rozpouštědla na rychlost fázového přechodu, která klesá se vzrůstající tloušťkou vzorku.

Celková krystalinita vzorku ( $X_{I+II}$ ) vzrůstá s tloušťkou vzorku, přičemž je vyšší u vzorků nevystavených působení rozpouštědel. Podíl fáze II na konci experimentu byl nižší u prostředí rozpouštědel (xylen a benzen) než na vzduchu a oxidu fosforečném. Tento efekt je patrný u menších tloušťek vzorků (1-3mm).

Tab. 13 Vliv prostředí na fázovou transformaci iPB-1 pro vzorky o tloušťce 4 mm (vzorek PB 0110M)

Prostředí	$X_{I+II}$ [%]	$x_I$ [%]	$X_{II}$ [%]	$r, h$	$L_{200}$ [Å]	$L_{110}$ [Å]
Benzen	62	60	2	12,5	448	336
Xylen	50	49	1	21	377	262
Vzduch	62	57	4	27	421	315
Kyselina fluorovodíková	62	58	4	17	340	480
Oxid fosforečný	62	58	4	26	476	372

Z hodnot poločasu fázového přechodu  $r$  je zřejmé, že při výrobě vzorků došlo v momentu vyjmutí z formy k náhodnému mechanickému namáhání, které urychlilo fázový přechod.

V dnešní době existuje mnoho způsobů k urychlení fázového přechodu  $II \rightarrow I$  isotaktického polybutenu-1 jak je uvedeno v teoretické části. V našem případě se jedná o možnosti urychlení fázového přechodu vlivem mechanického namáhání (tlak, teplota) při vyjmutí zkušebních těles z formy.

Tab. 14 *Vliv prostředí na fázovou transformaci iPB-I pro vzorky o tloušťce 4 mm (vzorek PB 8640M)*

Prostředí	$X_{I+II}$ [%]	$X_I$ [%]	$X_{II}$ [%]	r,h	$L_{200}$ [Å]	$L_{110}$ [Å]
Benzen	48	48	0	1	283	227
Xylen	50	49	1	12	336	262
Vzduch	54	52	1	6	223	242
Kyselina fluorovodíková	54	53	1	16	189	234
Oxid fosforečný	59	59	0	11	335	180

Stejně jako u materiálu Toppyl PB 0110M zde mohlo dojít k urychlení fázového přechodu vlivem tlaku vyvolaného při vyjmutí vzorku z formy. Nejrychlejšího fázového přechodu bylo zjištěno u vzorku vystaveného prostředí benzenu. Nejpomalejšího času u vzorku vystaveného prostředí kyseliny fluorovodíkové.

## 11 VLIV PŘECHODU FÁZE II → I NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Měření změny mechanických vlastností při přechodu z fáze II na fázi I bylo provedeno na trhacím stroji Zwick 1456, který byl nastaven na ohyb a dále na přístroji pro měření tvrdosti pro tvrdé materiály Shore D.

### 11.1 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška prováděná na stroji Zwick 1456 (Německo). Při měření zkoušky dle dle normy ČSN EN ISO 178 byly vkládány vylišované destičky na 2 kovové podpěry a poté přítlačnou silou vyvolanou strojem doprostřed tělesa tlačení klín upnutý na horní čelist stroje.



*Obr. 26 Nastavení čelistí na ohybovou zkoušku*

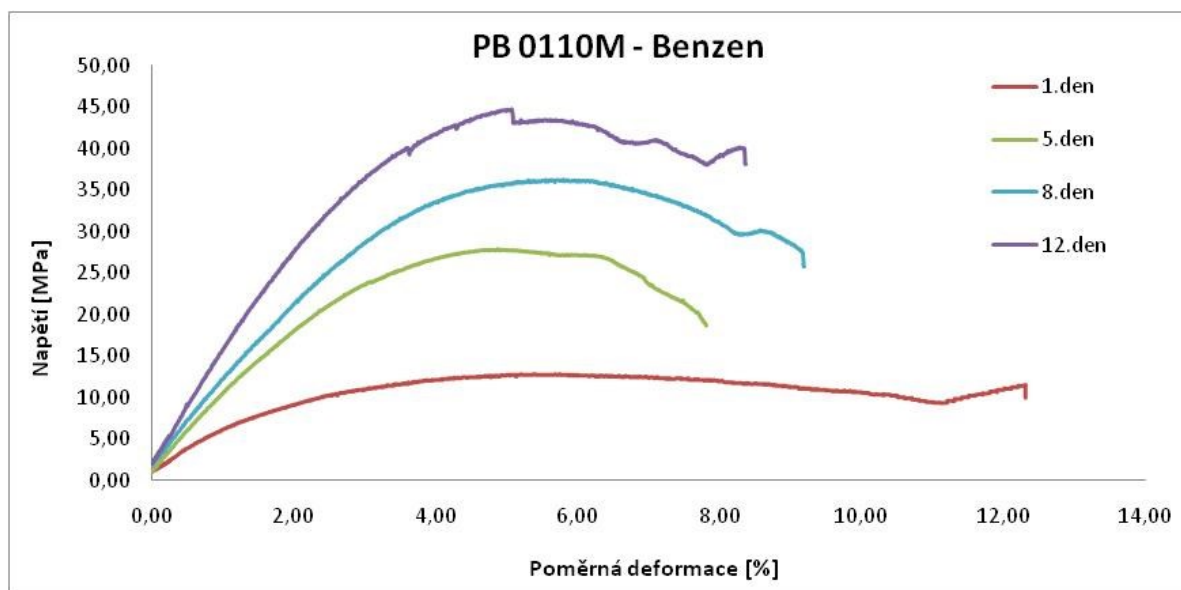
Po spuštění zkoušky, jakmile hrot narazí na zkušební těleso, vykresluje stroj pracovní diagram v závislosti ohybového napětí a deformaci. Začátkem měření narůstá napětí úměrně s deformací. Modul pružnosti ( $E$ ) získáme z tangenty úhlu  $\alpha$ . Úhel  $\alpha$  svírá osa  $x$  s

přímou úměrností napětí a deformace. Se stále rostoucí deformací přestává být napětí úměrné (roste pomaleji). Napětí roste do doby než dosáhne svého maxima (meze pevnosti), v našem případě se jedná o dosažení maximální zatěžující síly. Jakmile napětí dosáhne maxima dochází ke snižování napětí do doby, dokud nedojde k přelomení zkušebního tělesa.

### 11.1.1 Materiál PB 0110M - prostředí benzen

Tab. 15 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
1.den	520	12,8
5.den	615	21,8
8.den	824	26,9
12.den	1000	27,9



Obr. 27 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v benzenu

Obrázek 27 znázorňuje závislost změny napětí na poměrné deformaci vzorků sledované v průběhu 12 dní. Na počátku stačilo k deformaci pouze malé napětí, postupem času kdy přecházela nestabilní a méně pevná (pružnější) fáze II na stabilní křehčí a pevnější fázi I došlo ke zvýšení potřebného napětí k následnému ohnutí vzorku.

Vliv fázového přechodu II  $\rightarrow$  I iPB-1 je patrný i na hodnotách modulu pružnosti, kdy, krvní den měření vzorku v prostředí benzenu vyšla hodnota modulu pružnosti 520 MPa a maximální zatěžující síla 12,8 MPa.

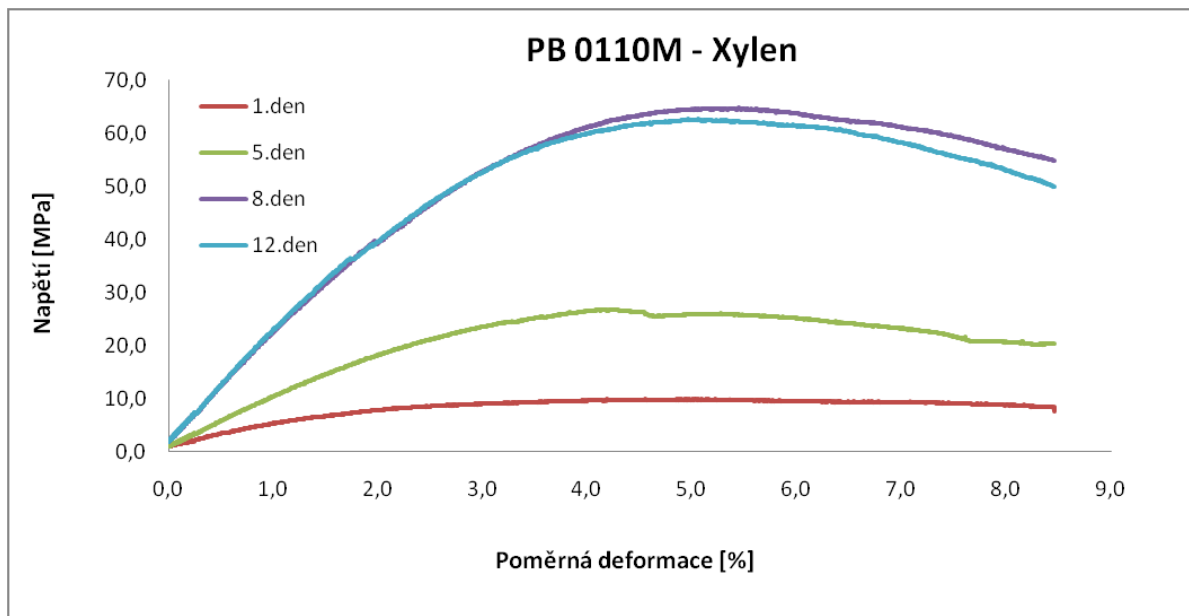
Poslední den měření (12.den) se téměř zdvojnásobila hodnota modulu pružnosti na 1000 MPa a maximální zatěžující síla se zvýšila více jak dvojnásobně (27,9 MPa).

Z grafu je zřejmé, že vlivem prostředí (benzenu) dochází u materiálu ke křehnutí, napětí se zvyšuje ale poměrná deformace je nižší než u počátečního vzorku.

### 11.1.2 Materiál PB 0110M - prostředí xylen

Tab. 16 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
<b>1.den</b>	414	9,95
<b>5.den</b>	950	26,8
<b>8.den</b>	1280	37,6
<b>12.den</b>	1280	38,9



Obr. 28 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v xylenu

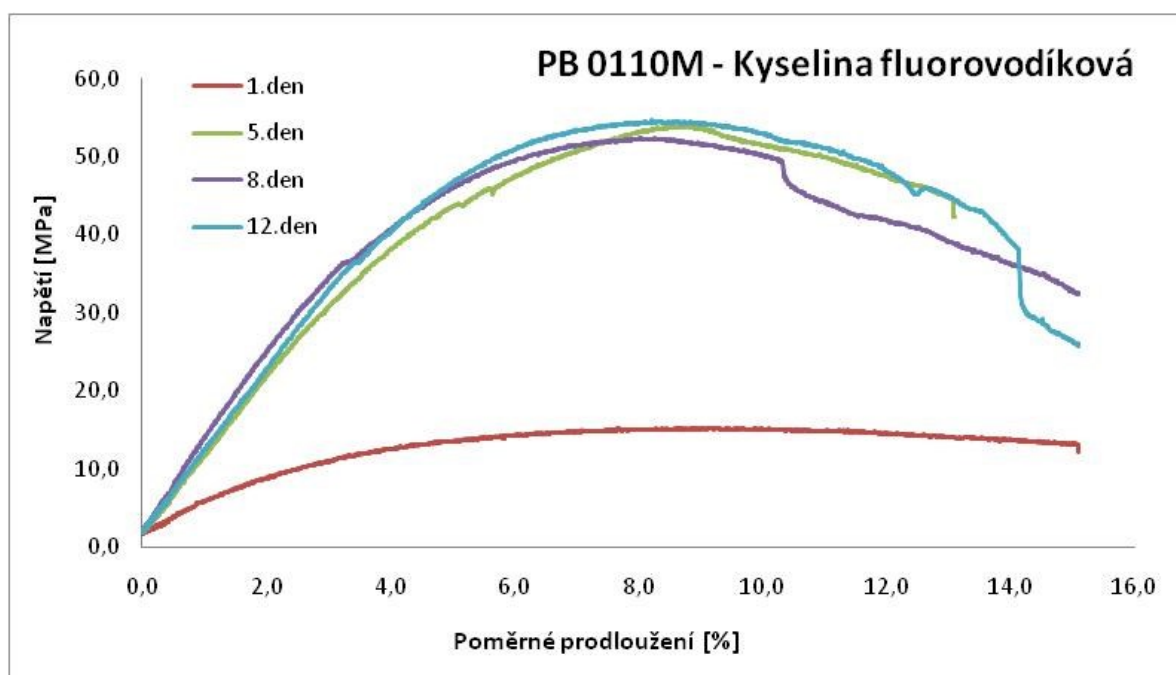
První den měření vzorku v prostředí xyleny byla naměřena hodnota modulu pružnosti 414 MPa a maximální zatěžující síla 9,95 MPa.

Poslední den měření vzorku v tomto prostředí se hodnota modulu pružnosti zvýšila trojnásobně (1280 MPa) a zatěžující síla čtyřnásobně (38,9 MPa).

### 11.1.3 Materiál PB 0110M - prostředí kyselina fluorovodíková

Tab. 17 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
<b>1.den</b>	387	9,12
<b>5.den</b>	931	31,4
<b>8.den</b>	1020	32,3
<b>12.den</b>	1220	32,8



Obr. 29 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v kyselině fluorovodíkové

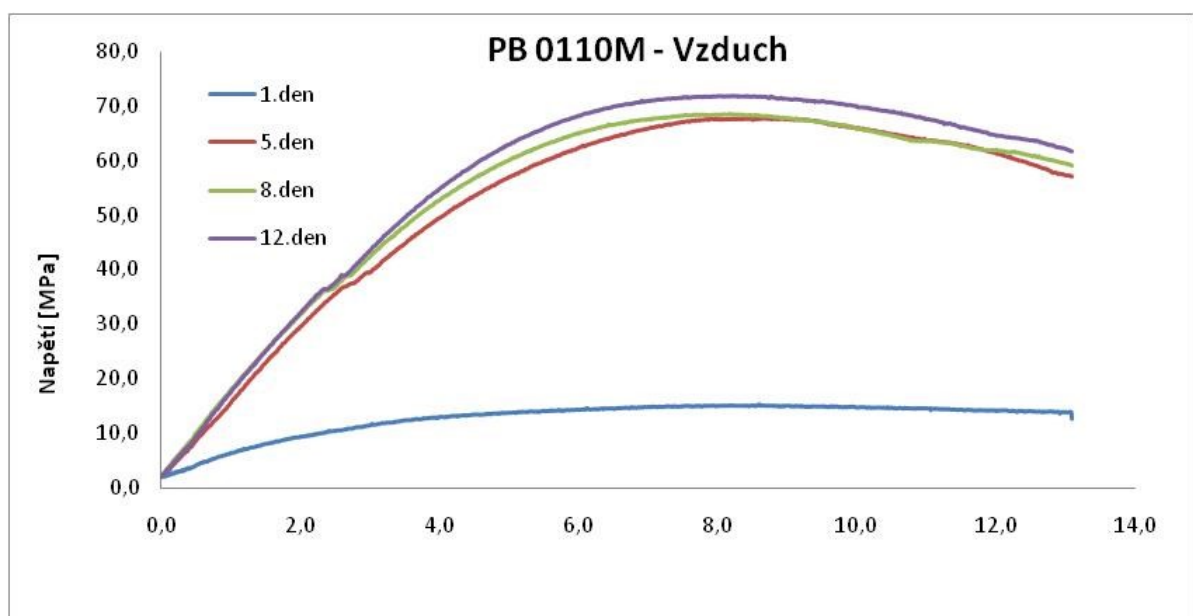
V kyselině fluorovodíkové při počátečním měření ohybové zkoušky vyšel modul pružnosti 387 MPa a maximální zatěžující síla 9,12 MPa.

12. den měření byla naměřena hodnota modulu pružnosti 1220 MPa a maximální zatěžující síla 32,8 MPa. Nárůst modulu pružnosti byl trojnásobný a nárůst maximální zatěžující síly více jak trojnásobný.

## 11.1.4 Materiál PB 0110M - prostředí vzduch

Tab. 18 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
<b>1.den</b>	409	9,16
<b>5.den</b>	1340	40,6
<b>8.den</b>	1440	41,1
<b>12.den</b>	1570	43,2



Obr. 30 Ohybová křivka materiálu PB 0110M na vzduchu

Při počátečním měření ohybové zkoušky byl zjištěn modul pružnosti 409 MPa a maximální zatěžující síla 9,16 MPa.

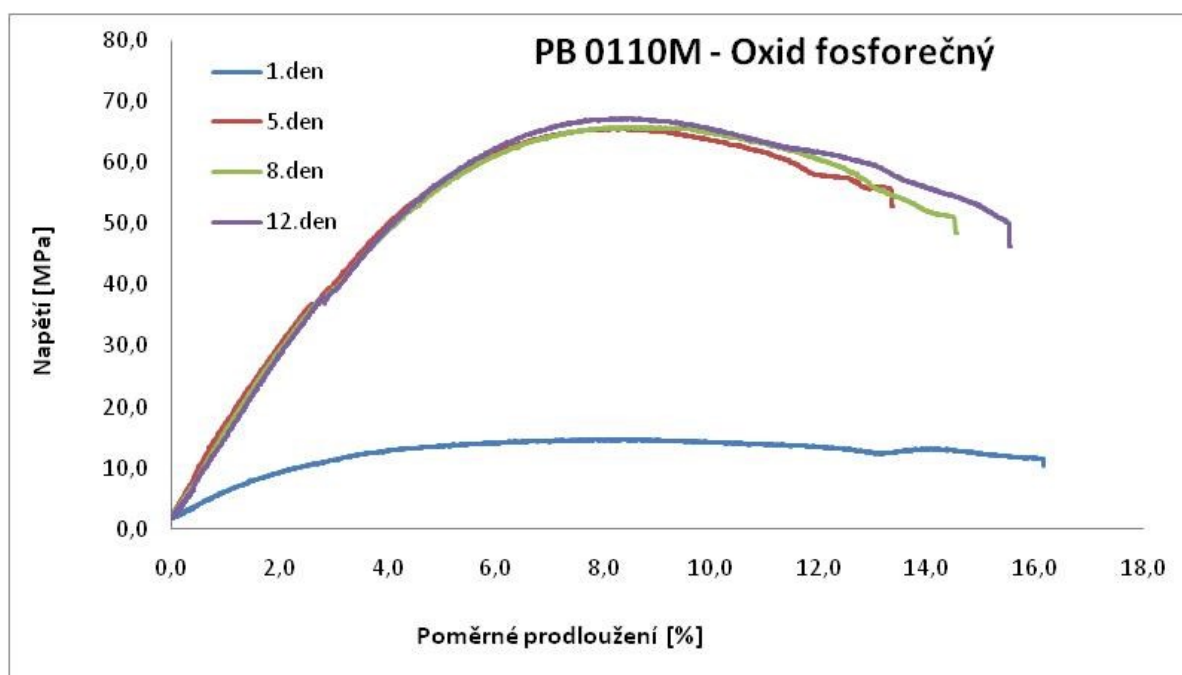
Na konci měření se modul pružnosti zvýšil téměř čtyřnásobně (1570 MPa) a více jak čtyřnásobně se zvýšila i maximální zatěžující síla (43,2 MPa).



### 11.1.5 Materiál PB 0110M - prostředí oxid fosforečný

Tab. 19 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
<b>1.den</b>	426	8,83
<b>5.den</b>	1190	39,4
<b>8.den</b>	1310	39,5
<b>12.den</b>	1500	40,4



Obr. 31 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v oxidu fosforečném

U materiálu Toppyl PB 0110M byl zjištěn modul pružnosti při počátečním měření 426 MPa a maximální zatěžující síla 8.83 MPa.

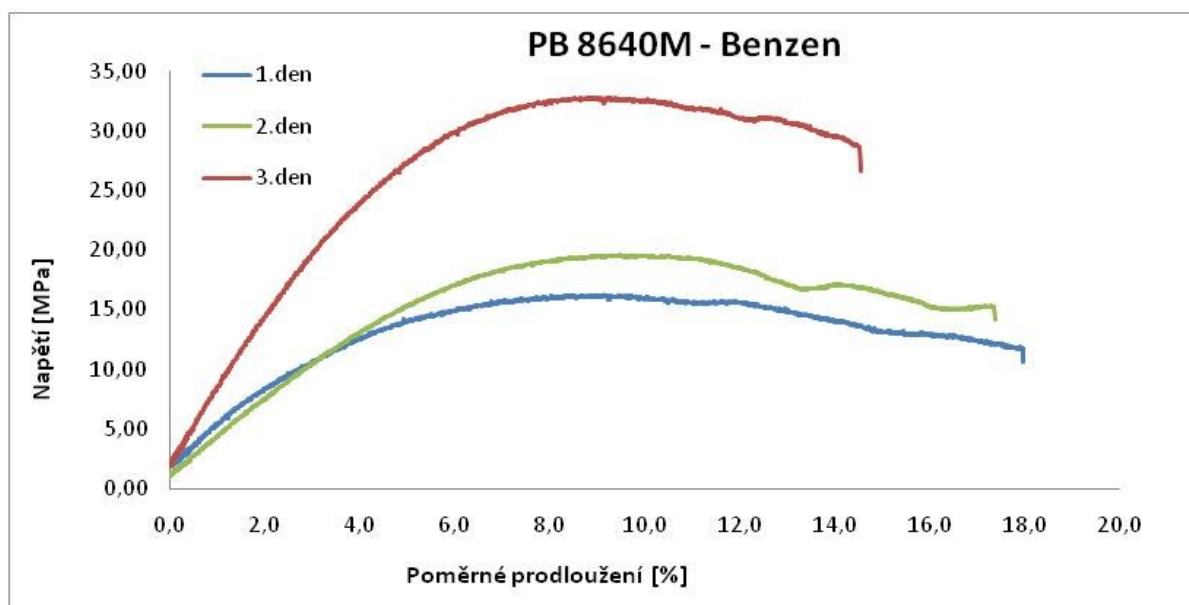
Na konci měření vykazoval vzorek téměř čtyřnásobný nárůst modulu pružnosti (1500 MPa) i maximální zatěžující síly (40,4 MPa).

Podle grafu u vzorku v oxidu fosforečném došlo ke křehnutí, tato skutečnost mohla být způsobena tím, že prostředí oxidu fosforečného, který slouží jako desikant, odstranilo vodní páry, které mohou působit jako změkčovadlo a vzorky se staly křehčími.

### 11.1.6 Materiál PB 8640M - prostředí benzen

Tab. 20 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
<b>1.den</b>	332	9,74
<b>2.den</b>	496	19,6
<b>3.den</b>	654	19,7



Obr. 32 Ohybová křivka materiálu PB 8640M v benzenu

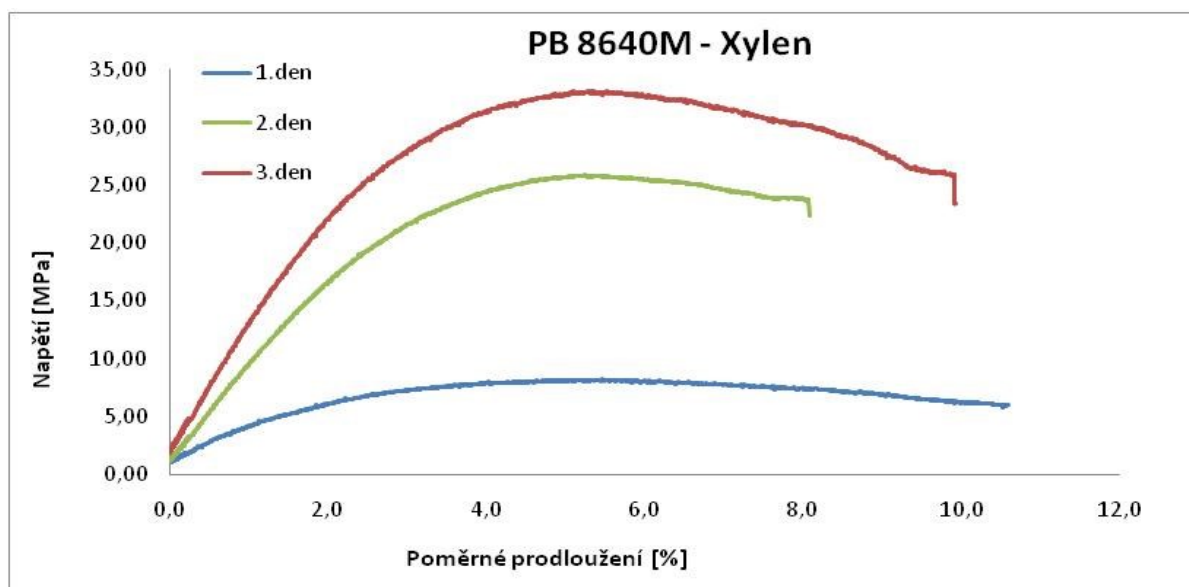
Vzorek z materiálu Toppyl PB 8460M podrobený ohybové zkoušce vykazuje modul pružnosti na počátku měření (1. den) hodnotu 332 MPa a maximální zatěžující sílu 9,74 Mpa.

Vzorek byl podroben zkouškám na ohyb pouze 3 dny, protože bylo zjištěno, že po 3 dnech došlo k přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I, tudíž nemuselo být další dokazující měření. Poslední den (3. den) vyšla hodnota modulu pružnosti dvojnásobně vyšší (654 MPa) a hodnota maximální zatěžující síly 19,7 MPa.

## 11.1.7 Materiál PB 8640M - prostředí xylenu

Tab. 21 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
1.den	307	8,19
2.den	687	19,9
3.den	831	25,9



Obr. 33 Ohybová křivka materiálu PB 8640M v xylenu

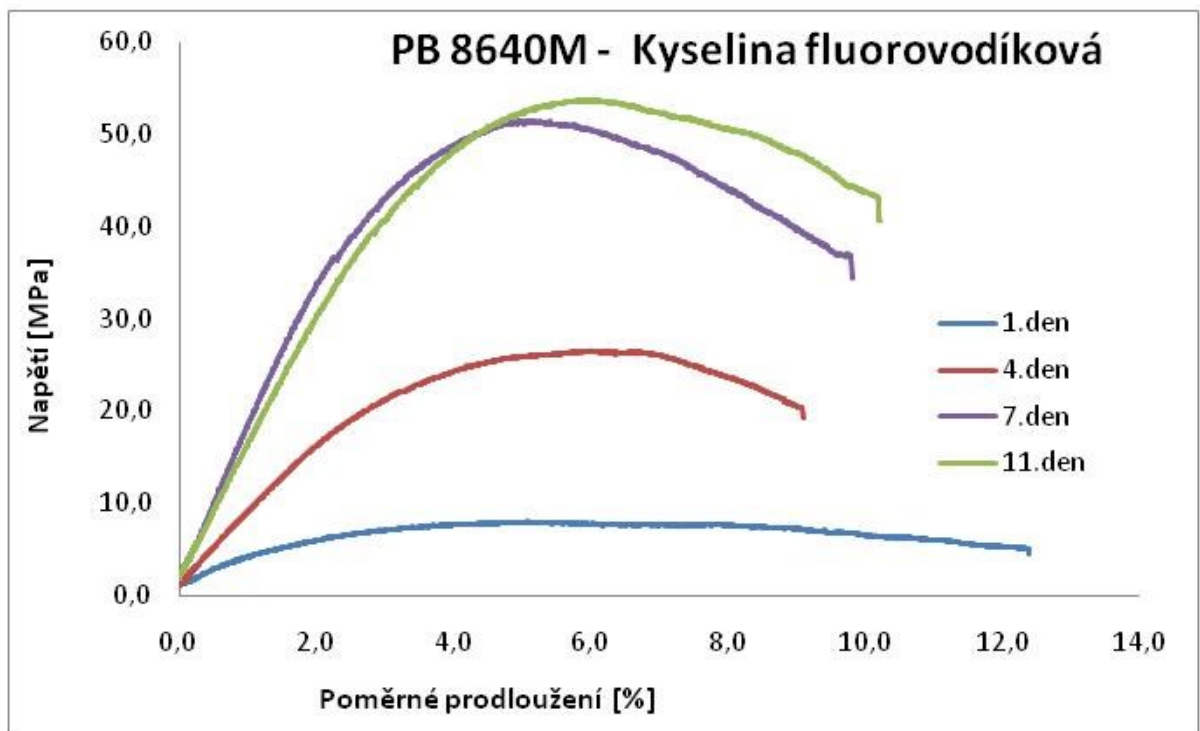
První den měření ohybovou zkouškou vzorku vystavenému xylenu vyšel modul pružnosti 307 MPa, maximální zatěžující síla 8,19 MPa.

Stejně jako u benzenu byl i u xylenu dokázán přechod fází během 3 dnů. Poslední den (3.den) byla hodnota modulu pružnosti stanovena ohybovou zkouškou 831 MPa a maximální zatěžující síla 25,9 MPa.

## 11.1.8 Materiál PB 8640M - prostředí kyselina fluorovodíková

Tab. 22 Ohybová zkouška - naměření hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
1.den	295	7,98
4.den	827	26,5
7.den	844	30,8
11.den	892	32,2



Obr. 34 Ohybová křivka materiálu PB 8640M v kyselině fluorovodíkové

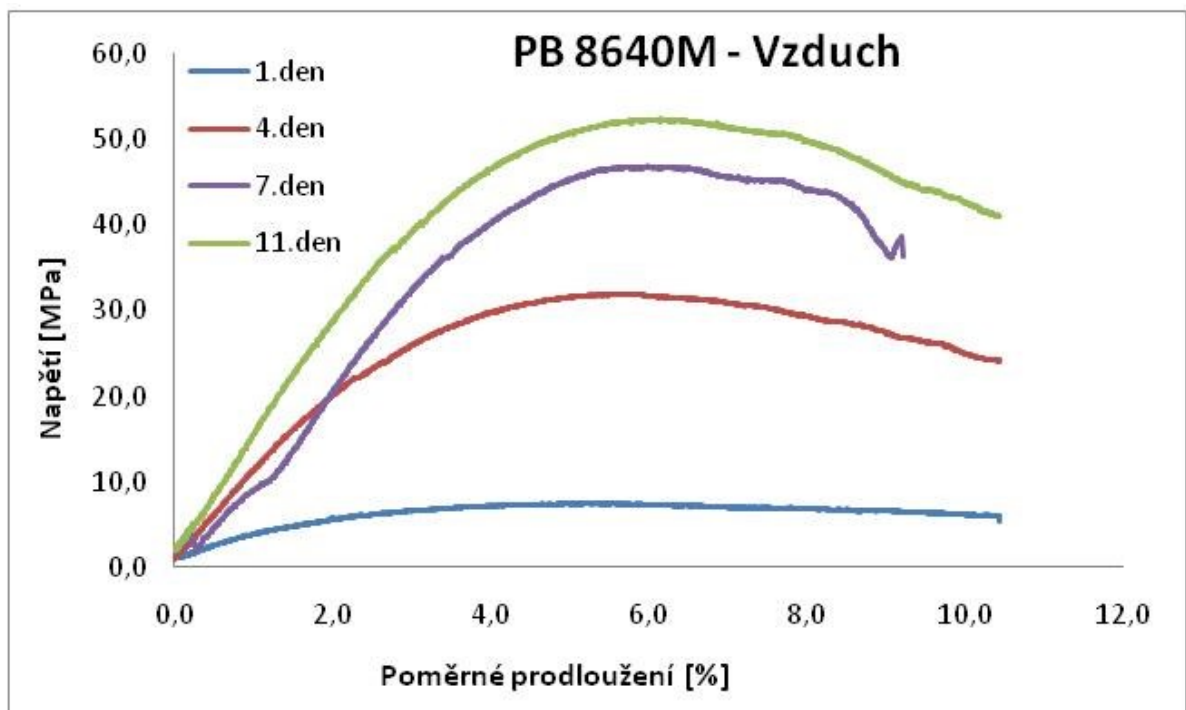
Vzorek vystavený prostředí vytvořený kyselinou fluorovodíkovou testovaný na ohybovou zkoušku vykázal dle měření modul pružnosti 295 MPa a zatěžující sílu 7,98 MPa.

Poslední den měření (11. den) byla stanovena hodnota modulu pružnosti na 892 MPa (trojnásobné zvýšení oproti 1. dni) a hodnota maximální zatěžující síly na 32,3 MPa (trojnásobné zvýšení).

## 11.1.9 Materiál PB 8640M - prostředí vzduch

Tab. 23 Ohybová zkouška - naměření hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
1.den	271	7,5
4.den	398	28,1
7.den	801	31,4
11.den	969	31,9



Obr. 35 Ohybová křivka materiálu PB 8640M na vzduchu

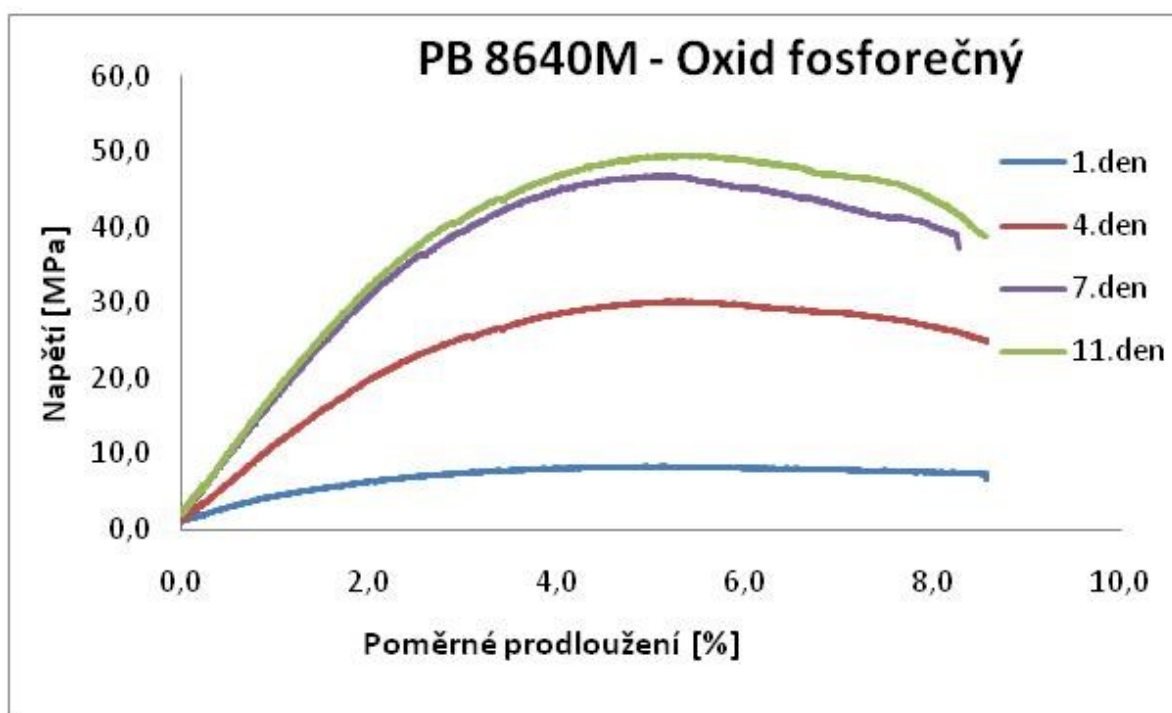
Vzorek vystavený vzduchu dosahoval při počátečním měření modul pružnosti 271 MPa a maximální zatěžující sílu 7,5 MPa.

Po ukončení testování vzorku PB 8640 vystavenému vzduchu se jeho modul pružnosti zvýšil na hodnotu 969 MPa a maximální síla na hodnotu 31,9 MPa.

## 11.1.10 Materiál PB 8640M - prostředí oxid fosforečný

Tab. 24 Ohybová zkouška - naměřené hodnoty

	Modul pružnosti	Maximální síla
	E	F
	[MPa]	[MPa]
1.den	319	8,37
4.den	885	28,1
7.den	956	29,7
11.den	961	30,3



Obr. 36 Ohybová křivka materiálu PB 8640M v oxidu fosforečném

U materiálu PB 8640M vystavenému prostředí oxidu fosforečném při počátečním měření vyšel modul pružnosti 319 MPa a maximální zatěžující síla 8,37 MPa.

U konečného měření se hodnota modulu pružnosti zvýšila na 961 MPa a hodnota maximální zatěžující síly na 30,3 MPa. Nárůst maximální zatěžující síly byl téměř čtyřnásobný a zvýšení modulu pružnosti trojnásobný.

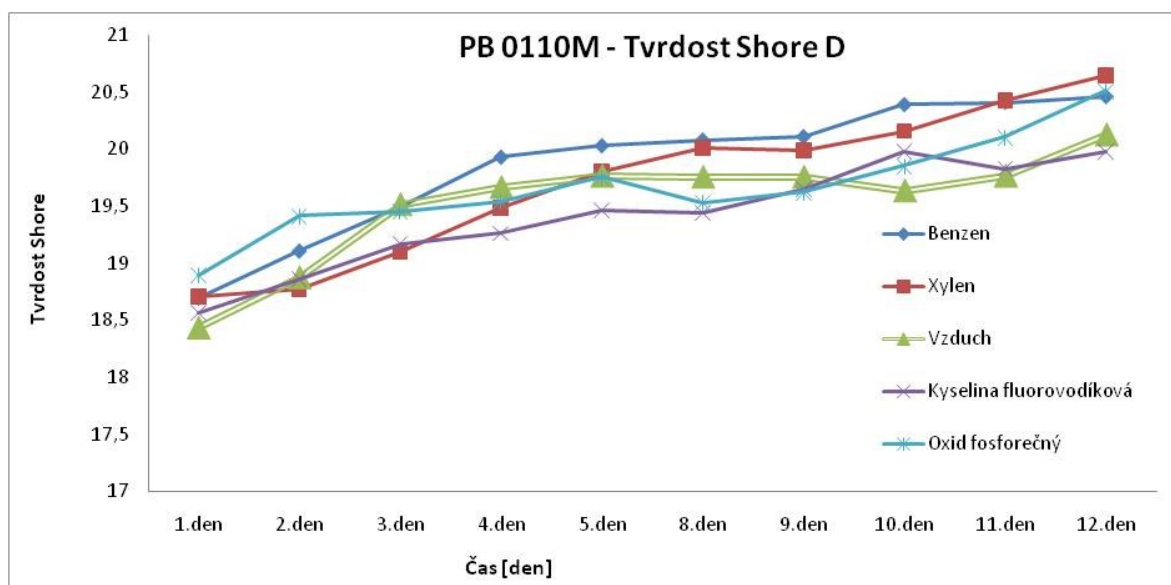
## 11.2 Tvrdość Shore D

Zkouška tvrdosti patří mezi statické zkoušky. Tvrdość je definována jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa, v našem případě vůči průniku kovového hrotu do povrchu zkoušeného materiálu, vylisované destičky o tloušťce 4 mm.

### 11.2.1 Materiál PB 0110M

Tab. 25 Hodnoty tvrdosti Shore v závislosti na čase materiál PB 0110M

Prostředí	SHORE D										
	1.den	2.den	3.den	4.den	5.den	8.den	9.den	10.den	11.den	12.den	
Benzen	18,7	19,11	19,5	19,93	20,03	20,08	20,11	20,39	20,41	20,46	
Xylen	18,71	18,78	19,1	19,49	19,81	20,01	19,99	20,16	20,43	20,65	
Vzduch	18,44	18,88	19,52	19,67	19,77	19,76	19,76	19,64	19,77	20,13	
Kyselina fluorovodíková	18,56	18,86	19,17	19,26	19,46	19,44	19,65	19,98	19,83	19,98	
Oxid fosforečný	18,89	19,41	19,45	19,54	19,75	19,53	19,62	19,85	20,1	20,51	



Obr. 37 Závislost času na tvrdosti Shore D

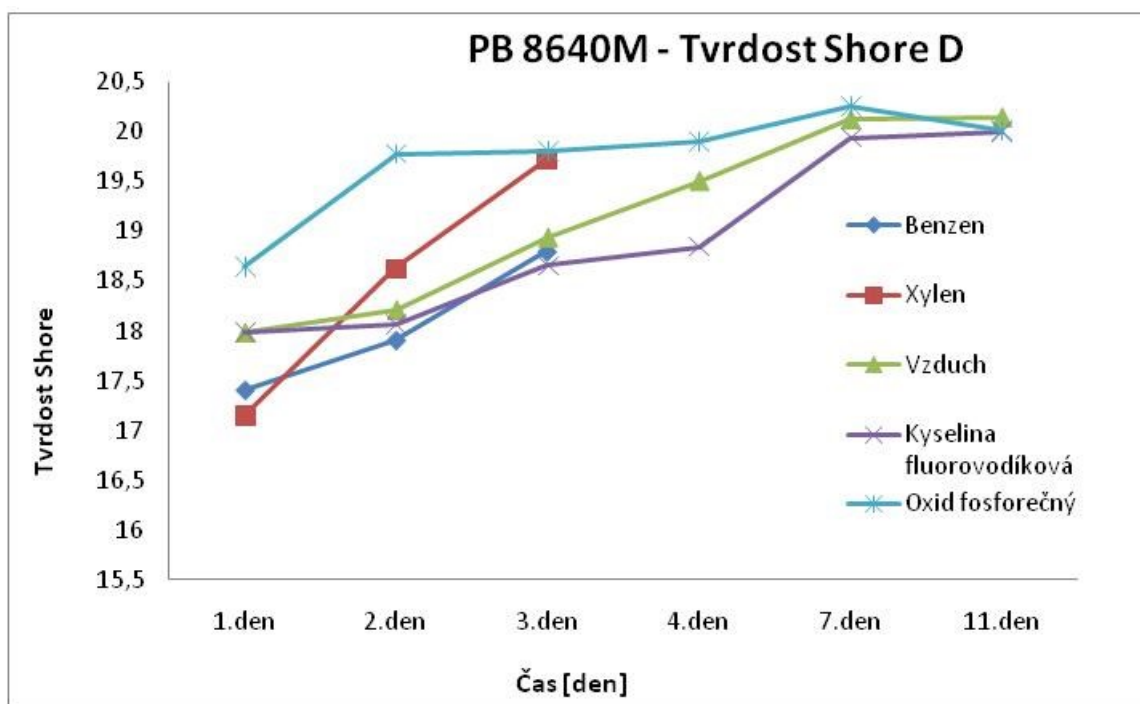
Z obrázku 37 vyplývá že přechod fáze II na fázi I iPB-1 mění jednu ze základních vlastností jako je tvrdost materiálu. Měření bylo prováděno v průběhu 12 dní, kdy každý den byl měřen jeden z deseti vyrobených vzorků. Nejvyšší tvrdosti dosáhl vzorek vystavený xylenu, jeho nejvyšší průměrná hodnota byla 20,65. Benzen (20,46) s oxidem fosforečným (20,51) vyšly o něco méně. Nejhorší výsledek byl naměřen u vzorku vloženého do prostředí kyseliny fluorovodíkové, kde se tvrdost pohybovala pod 20.

## 11.2.2 Materiál PB 8640M

Tab. 26 Hodnoty tvrdosti Shore v závislosti na čase materiál PB 8640M

Prostředí	SHORE D					
	1.den	2.den	3.den	4.den	7.den	11.den
Benzen	17,41	17,91	18,8			
Xylen	17,15	18,62	19,72			
Vzduch	17,98	18,21	18,94	19,51	20,13	20,15
Kyselina fluorovodíková	17,99	18,07	18,66	18,85	19,94	20
Oxid fosforečný	18,64	19,78	19,8	19,9	20,26	20,02

Podle měření a dle rentgenové analýzy proběhl přechod fáze II na fázi I v prostředí xylynu a benzenu již po 3 dnech, tudíž zde nebylo potřeba dalšího měření.



Obr. 38 Závislost času na tvrdosti Shore D

U materiálu PB 8640M dle grafu vyšla nejvyšší naměřená tvrdost vzorku vystavenému prostředí vzduchu (20,15). Nejvyššího zvýšení tvrdosti sledujeme dle grafu po 3 dnech měření u vzorku vystaveného parám benzenu a xylynu.

Důsledkem přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I byla dokázána změna tvrdosti vzorků.



## 12 SHRNU TÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

### 12.1 Poločas fázového přechodu II → I iPB-1 u vzorků vystavených různým prostředím

*Tab. 27 Poločas přechodu pro materiál PB 0110M u vzorku tloušťky 4 mm pro ohybovou zkoušku*

	Prostředí	r [hod]
<b>PB 0110M</b>	Benzen	12,5
	Xylen	21
	Vzduch	27
	Kyselina fluorovodíková	17
	Oxid fosforečný	26

Podle tabulky byl nejmenší čas přechodu fází naměřen u vzorku vloženém v benzen a to 12,5 hodiny. Nejdelsí čas pro přechodu měl vzorek umístěný na vzduchu. U vzorku vloženém do kyseliny fluorovodíkové mohlo dojít k mechanickému namáhání vzorku při vyjmutí z formy, tudíž zde vyšla hodnota poločasu fázového přechodu poměrně nízká než byl předpoklad.

*Tab. 28 Poločas přechodu pro materiál PB 8640M u vzorku tloušťky 4 mm na ohybovou zkoušku*

	Prostředí	r [hod]
<b>PB 8640M</b>	Benzen	1
	Xylen	12
	Vzduch	6
	Kyselina fluorovodíková	16
	Oxid fosforečný	11

Dle tabulky u kopolymeru s označením PB 8640M byl, díky přítomnosti - CH<sub>2</sub> skupiny v řetězci, přechod mnohem rychlejší než u polymeru s označením PB 0110M. U vzorku v benzenu byl zjištěn poločas přechodu menší než 1 hodinu, tento fakt mohl vzniknout možným poškozením vzorku při manipulaci či jiným důsledkem.

## 12.2 Vliv rychlosti difuze prostředí na fázový přechod II – I iPB-1

Pro měření vlivu difuze na poločas fázového přechodu II → I iPB-1 byla zhotovena zkušební tělesa kruhového tvaru o různých tloušťkách.

Tab. 29 Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí benzenu

		Tloušťka desky [mm]	Rozdíl hmotnosti [g]	r [hod]
PB 0110M	Benzen	1	0,0472	1
		2	0,0926	3,5
		3	0,0887	10
		6	0,0897	13

Jak je zřejmé z tabulky nejkratší poločasy přechodu měl benzen u desky o tloušťce 1 mm a u desky o tloušťce 2 mm. Dle měření je vidět, že čím více je deska tlustější, tím déle trvá přechod.

Tab. 30 Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí xylenu

		Tloušťka desky [mm]	Rozdíl hmotnosti [g]	r [hod]
PB 0110M	Xylen	1	0,0265	13
		2	0,0315	14
		3	0,0268	15
		6	0,0278	16

Z tabulky 30 je patrné, stejně jako u benzenu, že k nejrychlejšímu poločasu přechodu došlo u vzorku o tloušťce 1 mm. Nejdelší poločas přechodu byl naměřen u vzorku o tloušťce 6 mm.

Tab. 31 Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí oxidu fosforečném

		Tloušťka desky [mm]	Rozdíl hmotnosti [g]	r [hod]
PB 0110M	Oxid fosforečný	1	0,0010	30
		2	0,0014	42
		3	0,0010	37
		6	0,0009	30

Oxid fosforečný je silně hyroskopický, tudíž měření poločasu fázového přechodu II → I u vzorku o tloušťce 1 milimetr a 6 milimetrů vyšlo na stejnou dobu.

Tab. 32 Srovnání poločasu přechodu všech prostředí

Tloušťka desky [mm]	Poločas přechodu [hod]			
	Benzen	Xylen	Oxid fosforečný	Vzduch
1	1	13	30	47
2	3,5	14	42	22
3	10	15	37	22
6	13	16	30	36

V tabulce 32 je shrnutí všech 4 prostředí měřených na vliv rychlosti difuze. Nejrychlejších poločasů přechodu docházelo u rozpouštědel (benzen, xylen). Nejpomalejší poločas přechodu dle rentgenové difrakce bylo naměřeno na vzorku vystavenému prostředí oxidu fosforečného.

### 12.3 Ohybová zkouška

Z průběhu ohybové zkoušky byla získávána data potřebná k vyhodnocení a následné diskusi. Poměrně problematickou roli zde hrála forma na zkušební tělesa. V důsledku jakéhokoliv mechanického namáhání, kvůli kterému mohlo dojít k urychlení fázové transformace, mohou být výsledky nepřesné či i zkreslené. Z tohoto důvodu bych navrhol pro pozdější výzkum odstoupení od využití lisu k výrobě vzorků a přiklonil bych se spíše k výrobě pomocí vstřikovacího stroje. Díky vstřikování by se v konečné fázi dala eliminovat chyba obsluhy a hlavně odstranění negativního jevu jako byl v našem případě špatný vliv možnosti mechanického namáhání vzorku vyjmutím z formy, kdy se poměrně tlusté zkušební tělesa vlivem chladnutí ve formě špatně dala vyjmout.

Tab. 33 Srovnání modulu pružnosti a maximální zatěžující síly prvního a posledního dne měření jednotlivých prostředí u materiálu Toppyl PB 0110M

Prostředí	Den měření	Modul pružnosti (E)	Maximální zatěžující síla (F)
		[MPa]	[MPa]
Benzen	1.	520	12,8
	12.	1000	27,9
Xylen	1.	419	9,95
	12.	1280	38,9
Kyselina fluorovodíková	1.	387	9,12
	12.	1220	32,8
Vzduch	1.	409	9,16
	12.	1570	43,2
Oxid fosforečný	1.	420	8,83
	12.	1500	40,4

Z tabulky 33 jde vidět nárůst jak modulu pružnosti tak maximální zatěžující síly vlivem fázové transformace II  $\rightarrow$  I. Nejvyššího nárůstu dosáhl vzorek vystavený působení vzduchu, více jak trojnásobné zvýšení modulu pružnosti a téměř pětinasobné zvýšení maximální zatěžující síly. Nejnižšího nárůstu dosáhl vzorek vystavený prostředí benzenu. Modul pružnosti i maximální zatěžující síla se zvýšila oproti ostatním prostředím nejméně a to dvojnásobně.

Tab. 34 Srovnání modulu pružnosti a maximální zatěžující síly prvního a posledního dne měření jednotlivých prostředí u materiálu Toppyl PB 8640M

Prostředí	Den měření	Modul pružnosti $E$	Maximální zatěžující síla (F)
		[MPa]	[MPa]
Benzen	1.	332	9,74
	3.	654	19,7
Xylen	1.	307	8,19
	3.	831	25,9
Kyselina fluorovodíková	1.	295	7,98
	3.	892	32,2
Vzduch	1.	271	7,5
	11.	969	31,9
Oxid fosforečný	1.	319	8,37
	11.	961	30,3

Z tabulky 34 je patrný stejně jako u materiálu PB 0110M nárůst jak modulu pružnosti tak maximální zatěžující síly vlivem fázové transformace II  $\rightarrow$  I. Nárůst ale není tak vysoký jako tomu je tak u PB 0110M. Nejvyššího nárůstu dosáhl vzorek vystavený působení vzduchu, více jak trojnásobné zvýšení modulu pružnosti a téměř čtyřnásobné zvýšení maximální zatěžující síly. Nejnižšího nárůstu dosáhl vzorek vystavený prostředí benzenu.

## ZÁVĚR

Cílem dané diplomové práce bylo změření a vyhodnocení vlivu přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I na mechanické vlastnosti vzorků isotaktického polybutenu-1. Mechanické vlastnosti byly měřeny ohybovou zkouškou a zkouškou tvrdosti. Ohybová zkouška byla provedena na zkušebních tělesech dle normy ČSN EN ISO 178.

K měření ohybové zkoušky a tvrdosti Shore D byly zhotoveny vzorky na každý den jeden, jelikož při zatížení tělesa ohybovou zkouškou může dojít k porušení vzorku a tím k nežádoucímu urychlení fázového přechodu. U měření vlivu rychlosti difúze na vzorky kruhového tvaru byl zhotoven jeden vzorek, u kterého byla stanovena hmotnost na analytických vahách a RTG difraktogram. U těchto vzorků nedocházelo k deformaci, tudíž zde nebyla potřeba výroby vzorku na každý den.

Pro měření vlivu difúze par na rychlost fázového přechodu II  $\rightarrow$  I byly v práci zvoleny jiná zkušební tělesa než pro ohybovou zkoušku. Byla zvolena tělesa kruhového tvaru různých tloušťek. Vzhledem k mnohem lepší možnosti vyjmutí těles z formy zde nedocházelo k mechanickému namáhání, které mohlo zvýšit rychlosti fázové transformace isotaktického polybutenu-1. Experimentem bylo prokázáno, že čím větší má zkušební těleso tloušťku, tím pomaleji dochází k fázovému přechodu II  $\rightarrow$  I vzhledem k pomalejší difúzi par xylenu a benzenu urychlujících fázovou transformaci. U prostředí vzduchu vlivem působení vodních par, které mají tendenci zpomalovat fázový přechod, došlo ke zvýšení poločasů přechodu u tenčích vzorků.

U ohybových zkoušek, kde se posléze stanovoval poločas přechodu měřený pomocí RTG difrakce, byly získány hodnoty modulu pružnosti a maximální zatěžující síly. Výkyvy naměřených hodnot mohly být zapříčiněny deformací vzorků při výrobě, kdy bylo obtížné je vyjmout z formy bez jakéhokoliv porušení či ohnutí, vzhledem k použití ručního lisu a formy dle normy. Mechanická deformace urychluje fázový přechod II  $\rightarrow$  I, přičemž fáze I má vyšší pevnost a tvrdost než fáze II, což se dokázalo ohybovou zkouškou (norma ČSN EN ISO 178) a tvrdosti Shore D. Homopolymer vykazoval vyšší modul pružnosti a tvrdost, než náhodný kopolymer obsahující ohebnější etylenové skupiny.

Z měření ohybové zkoušky vyplývá, že v průběhu fázové transformace II  $\rightarrow$  I měřené v pěti různých prostředích se hodnoty modulu pružnosti a maximální zatěžující síly několikanásobně zvyšují v závislosti na podílu fáze I ku fázi II v měřeném vzorku. Páry xylenu a benzenu umožňují úplný fázový přechod na pevnější, ale křehčí fázi I.

Při srovnání homopolymeru (Toppyl PB 0110M) s kopolymerem (Toppyl PB 8640M) dle získaných výsledků z ohybové zkoušky je možné říct, že homopolymer dosáhl mnohem vyššího modulu pružnosti a maximální zatěžující síly.

Homopolymer iPB-1 (Toppyl PB 0110M) má pomalejší fázový přechod II  $\rightarrow$  I než náhodný kopolymer isotaktického butenu s etylenem (Toppyl PB 8640M). Homopolymer má rychlost fázového přechodu 26 hodin, kdežto náhodný kopolymer pouze 11 hodin. RTG difrakční analýzou bylo dále potvrzeno, že prostředí par xylenu a benzenu urychluje fázovou transformaci II  $\rightarrow$  I iPB-1, zatímco páry kyseliny fluorovodíkové a vodní páry ve vzduchu zpomalující transformaci, poločas fázového přechodu zvyšují.

Další výzkum navazující na tuto práci by se mohl zabývat vlivem fázového přechodu fáze II na fázi I tahem, za pomoci tahové zkoušky, popř. ohybovou zkoušku zkušebních těles vyrobených vstřikováním, kde by se dala vyloučit chyba mechanického namáhání vzniklého při vyjmutí těles z formy.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LUCIANI, Luciano a Silvio BIANCHI. *Způsob výroby alfa - olefinových polymerů a kopolymerů s regulovanou molekulovou váhou* [patent]. Patentový spis, PV-7295-62. Dostupné z: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/124/124456.pdf>
- [2] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s.
- [3] *Vscht.cz* [online]. 19.10.2009 Polymery "stručně". Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ipl/osobni/savorcik/Polymery.pdf>
- [4] ORDELT O., RYBNIKÁŘ F., *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 420 s.
- [5] *Basell Polyolefines: Polybutene-1* [online]. © 2008, Dostupné z WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [6] *LyondellBasell: Polybutene-1* [online]. © 2008, Dostupný z WWW: <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/polybutene-1/>
- [7] AZZURI F, FLORES A, ALFONSO GC, BALTÁ CALLEJA FJ. *Polymorphism of isotactic poly(1-butene) as revealed by microindentation hardness. 1. Kinetics of the transformation. Macromolecules* 2002, Vol 35, pp. 9069-73
- [8] BELFIORE LA, SCHILLING FC, TONELLI AE, LOVINGER AJ, BOVEY FA. *Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline form of isotactic poly(1-butene). Macromolecules* 1984, Vol 17, pp. 2561-5
- [9] RUBIN, I. D. J. *Polymer Sci.* 1964, Vol B2, pp. 747-749
- [10] ALFONSO, G. C.; AZZURRI F.; CASTELLANO, M. J. *Therm. Anatical Calorim.* 2001, Vol. 66, pp. 197-207
- [11] KUTZ, Mayer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2011, xvi, 644 s. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [12] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [13] Consulting Engineers for Plastics Products [online]. © 2009. Dostupný z WWW: <http://www.tangram.co.uk/index.htm>



- [14] *Polybutene-1 : pipe extrusion guide*. Bassel publication, provided by commercial representation, 2005.
- [15] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3.
- [16] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [17] 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.
- [18] *Polybutene-1 Toppyl PB 0110M* [online]. Dostupný z WWW: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>
- [19] *Polybutene-1 Toppyl PB 8640M* [online]. Dostupný z WWW: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Toppyl-PB-8640M/b95b9ee9-ac43-435d-a666-03bb5a945afc>
- [20] *Polybutene: Piping systems association*. [online]. [cit. 2017-01-15]. Dostupné z WWW: <http://www.pbpsa.com/pb-1-piping>
- [21] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přepracované. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [22] *Rentgenová difraktomie*. [online].  
Dostupné z WWW: <http://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
- [23] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. [online]. Dostupné z WWW: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/MSS/Vyukove\\_texty\\_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf)
- [24] *Rentgenová difraktomie*. [online].  
Dostupné z WWW: [http://fch.upol.cz/skripta/zfcm\\_pred/7\\_RTG.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/7_RTG.pdf)
- [25] *Difrakce záření*. [online].  
Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ach/crystchem/Diffraction.pdf>
- [26] *ČSN EN ISO/IEC 178 (64 0607) Plasty - stanovení ohybových vlastností*. Praha: Český normalizační institut, 2010, 1 elektronický optický disk (CD-ROM)

- [27] Sspu-opava.cz: Mechanika II - výukový manuál na SSPU Opava [online]. Dostupné z: [http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/Mechanika\\_II\\_vyukovy\\_manual\\_na\\_SSPU\\_Opava.pdf](http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/Mechanika_II_vyukovy_manual_na_SSPU_Opava.pdf)
- [28] SCHEMM, F., VLIET, F., KÖNNECKE, K., GRASMEDER, J. *Polybutene-1: entering the next generation* [online]. © 2005.
- [29] Ozeáš.sdb.cz: Rentgenová difrakce [online]. 2017-03-30 Dostupné z WWW: <http://ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/>
- [30] *Rentgenový difraktometr X'Pert Pro (Nizozemí)* [online]. Dostupné z WWW: [https://swes.cals.arizona.edu/CEPM/cepm\\_instrumentation.html](https://swes.cals.arizona.edu/CEPM/cepm_instrumentation.html)
- [31] *Difrakce záření* [online]. Dostupné z WWW: <http://uach.vscht.cz/>
- [32] SUZUKI, H.; GREBOWICZ, J.; WUNDERLICH, B. *Macromolecular Chemistry* 1985, Vol. 186, pp.1109-1119.
- [33] ARMENIADES C.D., BAER E., J. *Macromolecular. Sci., Phys.*, 1967, Vol B1, pp. 309-334.
- [34] MARIGO A.; MAREGA C.; CECCHIN G.; COLLINA G.; FERRARA G.; *Eur. Polymers J.*, 2000, Vol 36, pp. 131-6.
- [35] HŘIBOVÁ M.; RYBNÍKÁŘ F.; JAKUBÍČEK J.; The effect of some physical factors on the phase structure of isotactic polybutene-1, 2015, Vol. 22 no. 3
- [36] BUSFIELD W.K.; WATSON G.S.; *Polymer International*, 2005, 54, 1047-1054.
- [37] KOPP S.; WITTMANN JC.; LOTZ B.; Phase - II to phase - I crystal transformation in polybutene-1 single-crystals - Reinvestigation, *Journal of Material Science*, č. 29, s. 6159-6166
- [38] KASZONYIOVA M.; RYBNÍKÁŘ F.; GEIL, P.H.; J. *Macromol. Sci; Phys.*; 2005, B44, 377-396
- [39] CLAUDIO DE ROSA, ORESTE TARALLO, FINIZIA AURIEMMA, ODDA RUIZ DE BALLESTEROS, ROCCO DI GIROLAMO, ANNA MALAFRONTI; Crystallization behavior and mechanical properties of copolymers of isotactic poly(1-butene) with 1-octene from metallocene catalysts; *Journal of Material Science*, 2015, 156-169
- [40] POWERS J., HOFFMAN JD., WEEKS JJ., QUINN, FA; Crystallization kinetics and polymorphic transformation in polybutene-1; *Journal of research of the National Bureau of Standards*; section A-Physics and Chemistry, 1965, č. A 69, s. 335

- [41] LEHRLE, R.S., PATTENDEN C.S.; *Gamma irradiation of a polyisobutylene rubber: effects on the molecular weight and the subsequent thermal stability*, *Polymers Degrad. Stabil.* 1998, Vol. 62, pp. 211.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

iPB-1	Isotaktický polybuten-1
např.	například
mm	milimetr
g	gram
rtg	rentgen
$\Theta$	úhel dopadu paprsku na krystalickou rovinu
MPa	megapascal
r	poločas přechodu
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
v	rychlost růstu krystalitu
$\Delta$	rozdíl
$\sigma$	napětí
$\varepsilon$	prodloužení
V	objem
p	tlak
PP	polypropylen
PE	polyetylen
EU	Evropská unie
USA	Spojené státy americké
T <sub>g</sub>	teplota skelného přechodu
T <sub>m</sub>	teplota tání
F	síla působící na těleso
kt	kilotun
$\alpha$	podíl krystalické fáze

$\nu$	frekvence
X	krystalinita
L	délka krystalitu
kJ	kilo Joul
MFI	index toku taveniny
$\lambda$	vlnová délka
Å	angstrom

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Diagram fázových přechodů u iPB-1 [17]</i> .....	15
<i>Obr. 2 Graf závislosti teploty a tlaku na</i> .....	16
<i>Obr. 3 Schéma chemické reakce</i> .....	18
<i>Obr. 4 Porovnání tahové zkoušky u iPB-1 a ostatních polyolefinů [14]</i> .....	19
<i>Obr. 5 Srovnání creepového chování iPB-1</i> .....	20
<i>Obr. 6 Jedno z použití iPB-1 [6]</i> .....	22
<i>Obr. 7 Zkouška ohybem - znázornění neutrální osy a napětí [27]</i> .....	24
<i>Obr. 8 Trhací stroj Zwick 1456 nastaven pro</i> .....	25
<i>Obr. 9 Tvrdoměr Shore D</i> .....	28
<i>Obr. 10 Dopad a odraz rentgenového záření na krystalické roviny [31]</i> .....	31
<i>Obr. 11 Zdroj RTG záření [24]</i> .....	32
<i>Obr. 12 Forma na zkušební tělesa</i> .....	39
<i>Obr. 13 Strukturní vzorec - xylén</i> .....	40
<i>Obr. 14 Strukturní vzorec benzenu</i> .....	40
<i>Obr. 15 Kyselina fluorovodíková - strukturní vzorec</i> .....	41
<i>Obr. 16 Oxid fosforečný - strukturní vzorec</i> .....	41
<i>Obr. 17 Závislost hmotnosti na čase u desky 1 mm</i> .....	42
<i>Obr. 18 Závislost hmotnosti na čase u desky 2 mm</i> .....	43
<i>Obr. 19 Závislost hmotnosti na čase u desky 3 mm</i> .....	44
<i>Obr. 20 Závislost hmotnosti na čase u desky 5 mm</i> .....	45
<i>Obr. 21 Rentgenový difraktometr X'Pert Pro (Nizozemí) [30]</i> .....	46
<i>Obr. 22 PB 0110M v prostředí xylenu ihned po roztavení</i> .....	47
<i>Obr. 23 PB 0110M v prostředí xylenu po 24 hodinách</i> .....	47
<i>Obr. 24 PB 0110M v prostředí xylenu po 48 hodinách</i> .....	48
<i>Obr. 25 Postup zjištění poločasu přechodu</i> .....	48
<i>Obr. 26 Nastavení čelistí na ohybovou zkoušku</i> .....	52
<i>Obr. 27 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v benzenu</i> .....	53
<i>Obr. 28 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v xylenu</i> .....	54
<i>Obr. 29 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v kyselině fluorovodíkové</i> .....	55
<i>Obr. 30 Ohybová křivka materiálu PB 0110M na vzduchu</i> .....	56
<i>Obr. 31 Ohybová křivka materiálu PB 0110M v oxidu fosforečném</i> .....	57
<i>Obr. 32 Ohybová křivka materiálu PB 8640M v benzenu</i> .....	58

---

<i>Obr. 33</i>	<i>Ohybová křivka materiálu PB 8640M v xylenu.....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 34</i>	<i>Ohybová křivka materiálu PB 8640M v kyselině fluorovodíkové .....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 35</i>	<i>Ohybová křivka materiálu PB 8640M na vzduchu.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 36</i>	<i>Ohybová křivka materiálu PB 8640M v oxidu fosforečném.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 37</i>	<i>Závislost času na tvrdosti Shore D.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 38</i>	<i>Závislost času na tvrdosti Shore D.....</i>	<i>64</i>

## SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Shrnutí historie iPB-1</i> .....	13
<i>Tab. 2 Krystalické fáze iPB-1 včetně hustot a teplot tání [11]</i> .....	14
<i>Tab. 3 iPB-1 - fyzikální vlastnosti [13]</i> .....	21
<i>Tab. 4 iPB-1 chemická odolnost [11]</i> .....	21
<i>Tab. 5 Toppyl PB 0110M - fyzikální vlastnosti [18]</i> .....	36
<i>Tab. 6 Toppyl PB 8640M - fyzikální vlastnosti [19]</i> .....	37
<i>Tab. 7 Hmotnost navážky jednotlivých materiálů</i> .....	38
<i>Tab. 8 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 1 mm</i> .....	42
<i>Tab. 9 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 2 mm</i> .....	43
<i>Tab. 10 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 3 mm</i> .....	44
<i>Tab. 11 Naměřené hodnoty hmotnosti pro tloušťku desky 6 mm</i> .....	45
<i>Tab. 12 Vliv rychlosti difúze prostředí na fázový přechod II → I iPB-1</i> .....	49
<i>Tab. 13 Vliv prostředí na fázovou transformaci iPB-1 pro vzorky o tloušťce 4 mm (vzorek PB 0110M)</i> .....	50
<i>Tab. 14 Vliv prostředí na fázovou transformaci iPB-1 pro vzorky o tloušťce 4 mm (vzorek PB 8640M)</i> .....	51
<i>Tab. 15 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	53
<i>Tab. 16 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	54
<i>Tab. 17 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	55
<i>Tab. 18 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	56
<i>Tab. 19 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	57
<i>Tab. 20 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	58
<i>Tab. 21 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	59
<i>Tab. 22 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	60
<i>Tab. 23 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	61
<i>Tab. 24 Ohybová zkouška - naměření hodnoty</i> .....	62
<i>Tab. 25 Hodnoty tvrdosti Shore v závislosti na čase materiál PB 0110M</i> .....	63
<i>Tab. 26 Hodnoty tvrdosti Shore v závislosti na čase materiál PB 8640M</i> .....	64
<i>Tab. 27 Poločas přechodu pro materiál PB 0110M u</i> .....	65
<i>Tab. 28 Poločas přechodu pro materiál PB 8640M u</i> .....	65
<i>Tab. 29 Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí benzenu</i> .....	66
<i>Tab. 30 Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí xylenu</i> .....	66



---

<i>Tab. 31</i>	<i>Poločas přechodu pro desky různých tloušťek v prostředí oxidu fosforečném .....</i>	<i>66</i>
<i>Tab. 32</i>	<i>Srovnání poločasu přechodu všech prostředí .....</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 33</i>	<i>Srovnání modulu pružnosti a maximální zatěžující síly prvního a posledního dne měření jednotlivých prostředí u materiálu Toppyl PB 0110M .....</i>	<i>68</i>
<i>Tab. 34</i>	<i>Srovnání modulu pružnosti a maximální zatěžující síly prvního a posledního dne měření jednotlivých prostředí u materiálu Toppyl PB 8640M .....</i>	<i>69</i>

## SEZNAM PŘÍLOH

PI CD ROM