

Vliv vnějších polí na přechod II – I u isotaktického PB – 1

Ing. Zdeněk Kramoliš

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ing. Zdeněk Kramoliš**
Osobní číslo: **T12466**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **prezenční**

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

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma
- 2 Připravte vzorky iPB -1 podrobené vnějšímu poli
- 3 Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce
- 4 Vyhodnotte zjištěné skutečnosti a porovnejte

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno:

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 ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

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

(1) Vysoká škola 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.

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

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

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit 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

Tato diplomová práce se zabývá vlivem vnějších polí na přechod fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu – 1.

V teoretické části práce jsou popsány semikrystalické polymery (jejich nukleace a růst) a polymorfismus. Pozornost je věnována zvolenému polymeru - isotaktickému polybutenu – 1, jeho vlastnostem v porovnání s vybranými polyolefiny a praktickému využití, které je ovlivňováno jeho samovolným fázovým přechodem. Praktická část je zaměřena na přípravu vzorků, měření a vyhodnocení dat získaných z RTG difrakční analýzy. Byla vytvořena nová aplikace pro vyhodnocování dat.

Bylo stanoveno, že fázový přechod II na I je urychlován vlivem elektrického pole až o 36%. S rostoucí délkou makromolekulárního řetězce i s rostoucím napětím byl tento vliv významnější. Elektrické pole ovšem nemělo vliv na finální množství krystalické fáze.

Klíčová slova: isotaktický polybuten – 1, vliv vnější pole, RTG difrakce, fázová transformace

ABSTRACT

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

In the theoretical part the semicrystalline polymers (in particular nucleation and growth) and polymorphism are described. The attention is paid to the chosen polymer – isotactic polybutene -1, its properties in comparison with chosen polyolefines and to the practical use which is influenced by its spontaneous phase transition. The practical section is focused to the sample preparation, the measurements and analysis of X – ray diffraction results. The new application for data analysis was projected.

The phase transition II to I is accelerated by the effect of electrical field up to 36%. This effect increases with increasing macromolecular chain length and increasing voltage. The electrical field did not influenced the total amount of crystalline phase.

Keywords: isotactic polybutene – 1, the effect of exterior fields, X-ray diffraction, phase transition

Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za vlídný přístup, ochotu i objektivní kritiku při řešení předkládané diplomové práce. Chtěl bych také poděkovat za drahocenný čas věnovaný měřením a konzultacím. V neposlední řadě bych rád poděkoval za cenné informace, rady, doporučení i trpělivost při vysvětlování nejasností, jenž umožnily vytvořit výpočet vhodný pro vyhodnocení nejen RTG záznamů isotaktického polybutenu – 1.

Děkuji také prof. Ing. Františku Rybníkovi, Csc. za čas a rady věnované při řešení diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jarmile Vilčákové, Ph.D. za obeznámení a zaučení s přístrojem pro měření resistivity. Děkuji také všem kantorům, kteří byli vždy vstřícní a přátelští. Na závěr bych chtěl poděkovat rodině za pochopení, podporu a trpělivost.

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

Ing. Zdeněk Kramoliš

OBSAH

ÚVOD.....	3
I. TEORETICKÁ ČÁST	4
1 SEMI-KRYSTALICKÉ POLYMERY	5
1.1 Krystalinita.....	7
1.2 Krystalizace	8
1.2.1 Nukleace	10
1.2.2 Růst krystalů.....	10
2 AMORFNÍ POLYMERY	13
3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	14
3.1 Měření vodivosti pro stejnosměrný proud	15
3.1.1 Kruhové deskové elektrody	16
3.1.2 Válcové elektrody.....	16
4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN – 1	18
4.1 Výroba	19
4.2 Vlastnosti polybutenu – 1.....	19
4.3 Polymorfismus polybutenu – 1	21
4.4 Využití v průmyslu	23
5 SROVNÁNÍ IPB - 1 S VYBRANÝMI POLYOLEFINY.....	24
5.1 Vlastnosti vybraných polyolefinů.....	24
5.1.1 LDPE (nizkohustotní, rozvětvený polyethylen)	24
5.1.2 LLDPE (lineární nizkohustotní polyethylen)	25
5.1.3 HDPE (vysokohustotní, lineární polyethylen)	25
5.1.4 Polypropylen (PP)	26
5.2 Srovnání vlastností iPB – 1 s vybranými polyolefiny	26
6 RENTGENOVÁ ANALÝZA	30
6.1 Historie	30
6.2 Rentgenové záření.....	30
6.3 Zdroj RTG záření.....	31
6.4 Experimentální uspořádání	31
6.5 Rentgenová difrakce.....	32
7 STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT	33
7.1 Krabicový diagram.....	33
7.2 Popisná statistika	34
7.3 Testování hypotéz	35
7.3.1 ANOVA.....	37
II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	38
8 CÍL PRÁCE.....	39
9 PŘÍPRAVA VZORKŮ	40
9.1 Materiálové listy	40
9.1.1 PB 0110M.....	40
9.1.2 PB 0300M.....	41
9.1.3 PB 0400M.....	42
9.1.4 PB 8640M.....	42
9.2 Příprava vzorků.....	43
9.2.1 Ruční lis.....	43
9.2.2 Hydraulický lis	44

9.2.3	Elektrometr Keithley 6517A a přípravek 8009	44
10	VYHODNOCENÍ DAT	45
10.1	Měření a vyhodnocení tloušťky vzorků	45
10.1.1	Naměřená data	45
10.1.2	Krabicový diagram	47
10.1.3	Popisná statistika	47
10.1.4	Test normálního rozdělení	48
10.1.5	Grubbsův test	49
10.1.6	ANOVA	50
10.2	RTG měření	51
11	METODIKA VYHODNOCENÍ	52
11.1	Úvodní nastavení	52
11.2	Odstranění pozadí	55
11.2.1	Automatické odstranění pozadí	56
11.3	Určení amorfni fáze	57
11.3.1	Manuální režim	58
11.3.2	Poloautomatický režim	59
11.3.3	Automatický režim / Automatický režim pro iPB	62
11.3.4	Určit body	69
11.3.5	Porovnání výsledného množství amorfni fáze odlišnými metodikami	70
11.4	Vyhodnocování výsledků	70
11.4.1	Fáze a pozice peaku	71
11.4.2	Porovnání množství fáze I z prvních peaků	72
11.4.3	Poloha a šířka středu peaku	73
11.4.4	Porovnání šířky prvních peaků	74
11.4.5	Porovnání velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice	74
11.5	Sumarizace	76
12	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	77
12.1	PB 0110M	78
12.2	PB 0300M	80
12.3	PB 0400M	82
12.4	PB 8640M	84
13	DISKUZE VÝSLEDKŮ	87
	ZÁVĚR	89
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	92
	SEZNAM OBRÁZKŮ	96
	SEZNAM TABULEK	98
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	100

ÚVOD

I když je výzkum a výroba polymerních materiálů relativně mladým odvětvím (například vůči výzkumu v oblasti kovů), makromolekulární látky se staly již v současné době nedílnou součástí každodenního života. Díky své rozmanitosti v oblasti zpracování i použití nabývají polymerní materiály mnoha podob. Jejich využití v rozličných odvětvích dokládá i to, že konkurují i oceli v celkových objemech spotřeby. Jejich výhodou je totiž menší energetická náročnost při zpracování, což umožňuje vytvářet levnější výrobky, avšak stále s požadovanými vlastnostmi a menší hmotností.

Mezi levné polymerní materiály jsou řazeny polyolefiny. Tyto mají v mnoha případech vlastnosti, jež jsou požadovány u konečného produktu, zároveň nabízí široké možnosti z hlediska zpracování. Neméně důležitým faktorem je recyklovatelnost, díky čemuž lze snížit ekologickou zátěž planety Země po skončení životnosti výrobků.

Isotaktický polybuten – 1 je řazen mezi polyolefiny. Jelikož je však v porovnání s ostatními poměrně nový a zejména proto, že po zpracování z taveniny samovolně přechází z nestabilní fáze do stabilní fáze, což s sebou přináší změnu struktury a od toho se odvíjejících vlastností (hustota, rozměry výrobku, mechanické vlastnosti atd.), jeho využití zatím není tak významné jako u PP a PE. Přesto však získává díky svým výborným mechanickým vlastnostem stále širší uplatnění.

Tato diplomová práce se zabývá možností urychlení přechodu nestabilní fáze II na stabilní fázi I. Zatím bylo zkoušeno několik alternativ, které se ovšem neukázaly jako dostatečně účinné. Za tímto účelem byly vzorky nově podrobeny elektrickému napětí (500V; 1000V) při konstantním proudu, po dobu pěti minut. Je předpokládáno, že iniciátory použité při výrobě isotaktického polybutenu – 1 by mohly snadněji reagovat na vnější elektrické pole. Přechod fáze II na fázi I byl měřen rentgenovou diffrakcí a porovnán s referenčním vzorkem (vzorek, jenž nebyl vystaven elektrickému napětí). Urychlením by bylo umožněno zkrácení času mezi vyrobením a použitím výrobku.

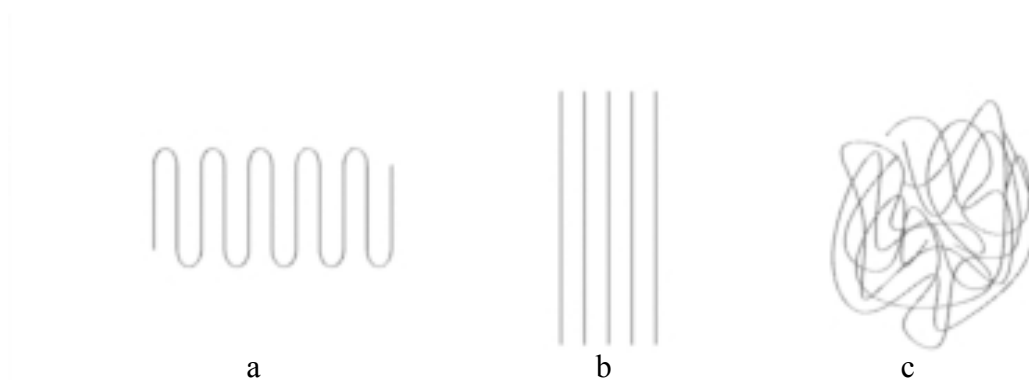
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SEMI-KRYSTALICKÉ POLYMERY

U krystalických polymerů dochází za vhodných podmínek k uspořádání polymerních řetězců - krystalizaci. Vzhledem k velikosti makromolekul není možné u krystalických polymerů dosáhnout 100% krystalické fáze. Ani u monokrystalu polymeru nebylo dosaženo sta procent. Vždy zůstává určitá část amorfnní fáze. Z tohoto důvodu jsou označovány jako semi-krystalické polymery [1, 2].

Z hlediska uspořádání makromolekul do krystalů jsou rozlišovány tyto případy [1]:

- a) skládané řetězce
- b) napřímené řetězce
 - napřímených řetězců může být docíleno pouze za velmi specifických podmínek (vysoká teplota i tlak krystalizace po dlouhou dobu)
- c) amorfnní struktura
 - u amorfnních polymerů (amorfnní = beztvary) nedochází k uspořádání do krystalické mřížky
- d) kombinace amorfnní struktury a skládaných řetězců
 - taktéž označován jako semi-krystalický polymer, charakteristický krystalinitou

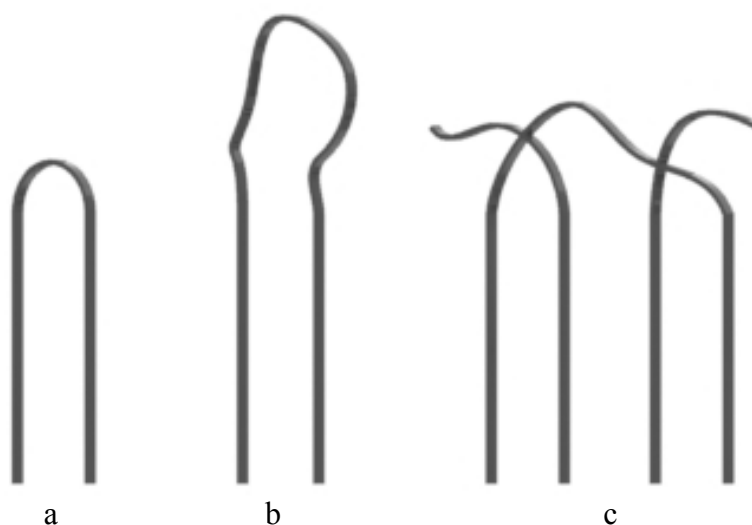


Obr. 1 Uspořádání řetězců [1]

(a – skládané; b – napřímené, c – amorfnní struktura)

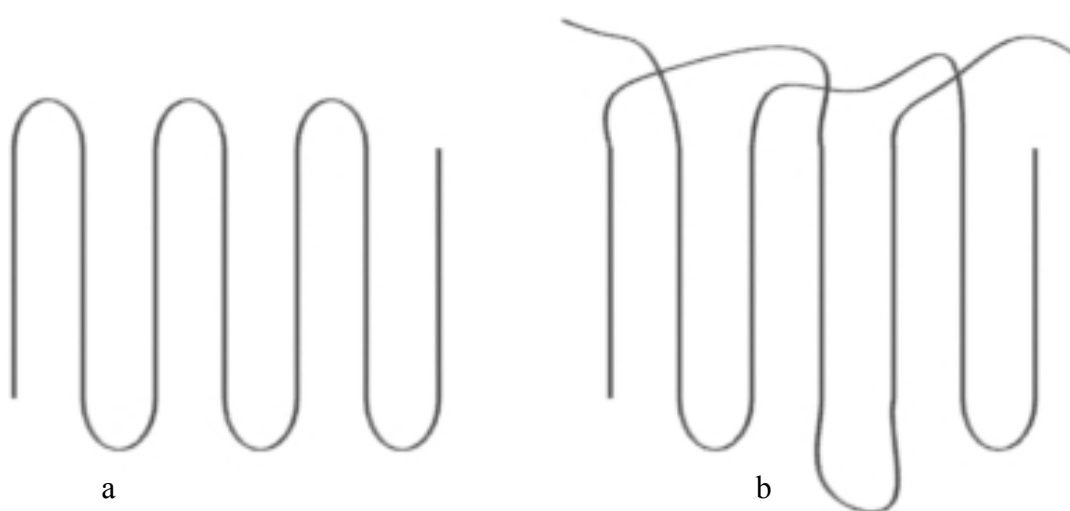
Způsob skládání polymerních řetězců není možné bezprostředně sledovat. Z dříve provedených experimentů se však dedukuje, že u skládání polymerních řetězců je praktikováno skládání do přímého sousedství i do vzdálenějších pozic. [1, 2]

Skládáním řetězců je taktéž vysvětleno, jakým způsobem je možné uložit řetězec o délce až v desetinách milimetru (při polymerizačním stupni kolem 10^6) do krystalu o tloušťce kolem deseti nanometrů. [1, 2]



Obr. 2 Typy skladů [1]

(a – pevně přilehlý; b – volně přilehlý, c – odlehlý)



Obr. 3 Skládání řetězců [1]

(a – skládání do přímého sousedství; b – skládání do vzdálenějších pozic)

1.1 Krystalinita

Krystalinitou je rozuměn poměr mezi krystalickou fází k celku (tj. k součtu krystalické a amorfní fáze). Nejčastěji je počítána jako poměr objemů jednotlivých částí.

$$X = \frac{V_x}{V} = \frac{V_x}{(V_x + V_a)}$$

Krystalinita polymerů nabývá hodnot od nuly (amorfní polymery) k jedné (respektive ke stu procentům) pro krystalické polymery. [1, 2]

Tab. 1 Typické hodnoty krystalinity a hustoty u vybraných polymerů [1]

Polymer	Krystalinita [%]	Hustota [g/cm ³]		
		Krystalický	Amorfní	Běžný
Polyamid (PA66)	10 - 60	1,22	1,07	1,14
Polypropylen isotaktický (i-PP)	50 - 80	0,937	0,834	0,905
Polyethylen lineární (HDPE)	70 - 80	1	0,855	0,95
Polyethylen rozvětvený (LDPE)	45 - 55	1	0,855	0,92

Velikost krystalické fáze polymeru výrazně ovlivňuje jeho výsledné makroskopické vlastnosti, jelikož [1, 2]:

- s rostoucí krystalinitou polymeru přímo úměrně roste jeho hmotnost, jelikož hustota krystalické fáze je díky skládání řetězců vyšší než hustota amorfní fáze
- skládání řetězců způsobuje omezení jejich pohyblivosti, což má za následek vyšší modul pružnosti
- krystalické oblasti redukují pohyb amorfních částí, obdobně jako fyzikální uzly
- v případě polymorfismu polymerů je možné docílit výhodnějších požadovaných vlastností polymeru
- je lze za vhodných podmínek orientovat, čímž dojde k nárůstu užitných vlastností v daném směru (v daných směrech)

1.2 Krystalizace

Krystalizací je rozuměn proces, kdy pod teplotou tání dochází nejprve ke vzniku (nukleace) a následnému růstu krystalů. Podmínkou krystalizace je pokles Gibbsovy volné energie G , tj. energie taveniny G_L musí být větší než energie ztuhlého, z části zkrystalizovaného, vzorku G_K . [4]

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0$$

Krystalizační volná energie ΔG_V je dále členěna na část entalpickou a entropickou.

$$\Delta G_V = (H_K - H_L) - T \cdot (S_K - S_L)$$

Změna entalpie z taveniny do krystalické mřížky je tedy definována vztahem $(H_K - H_L)$. Přeskupováním makromolekul do krystalické mřížky dochází k poklesu entalpie za vzniku tepla, jenž musí být za izotermních podmínek dále odvedeno. Množství odvedeného tepla je závislé mezimolekulárních interakcích, které se projeví v krystalu, avšak neprojeví se v tavenině. Entalpie krystalické mřížky H_K je tedy menší než entalpie taveniny H_L , což příznivě ovlivňuje proces krystalizace. [4]

Entropie taveniny S_L je větší než entropie krystalické mřížky S_K , jelikož v tavenině je uspořádání makromolekul nahodilé. V krystalické mřížce je již u makromolekul do jisté míry omezen pohyb taktéž jako definována poloha vůči ostatním makromolekulám. Jelikož je krystalizační entropie záporná $(S_K - S_L)$, je výsledný efekt pro krystalizační proces negativní tím více, čím větší je rozdíl entropií. [4]

Z hlediska krystalizace je tedy výhodné dosáhnout vysokého rozdílu entalpie při nízkém rozdílu entropie. Za předpokladu, že krystalizační volná energie ΔG_V bude rovna nule, získáváme teplotu tání jako:

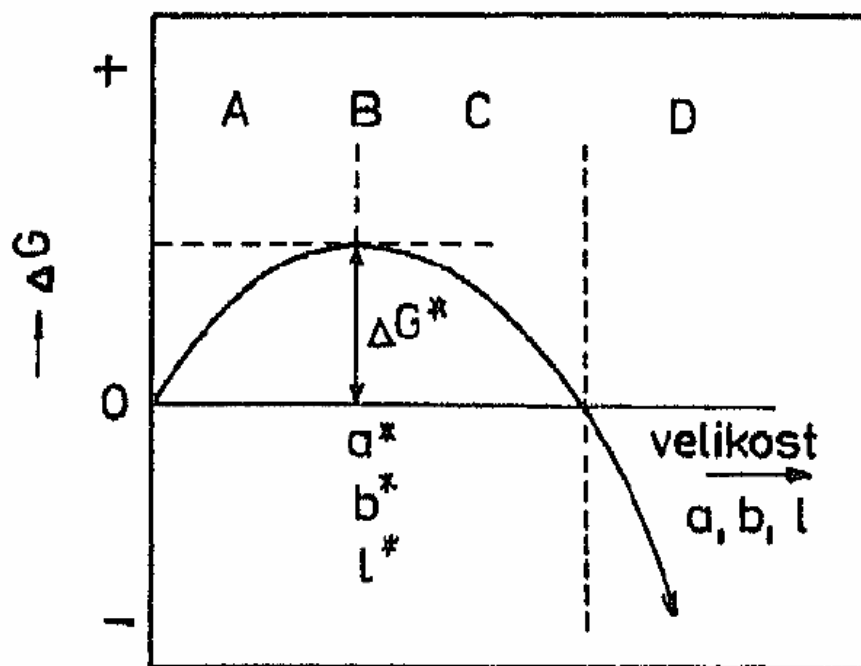
$$T_m = \frac{H_K - H_L}{S_K - S_L}$$

Krystalizační proces tedy teoreticky probíhá nepatrně již pod teplotou tání polymeru. Růst krystalů je ovšem omezován jejich povrchovou volnou energií, zvláště u zárodků a velmi malých krystalů je dosahováno vysokého poměru mezi jejich povrchem a objemem. [4]

Při vzniku krystalu o rozměrech a , b , l je změna volné energie ΔG definována jako:

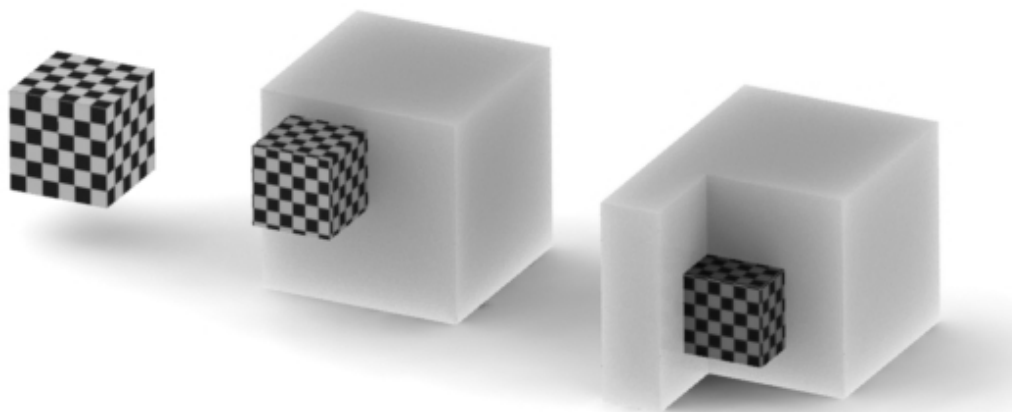
$$\Delta G = abl \cdot \Delta G_V + 2ab \cdot \sigma_{ab} + 2al \cdot \sigma_{al} + 2bl \cdot \sigma_{bl}$$

kde ΔG [J] je krystalizační volná energie, ΔG_V [Jm^{-3}] je měrná krystalizační volná energie neohraňovaného krystalu, σ [Jm^{-2}] je povrchová volná energie. Zárodek pro svůj růst musí překonat nukleací bariéru ΔG^* . Vznik zárodku je vyvolán tepelnými fluktuacemi, kdy místně dochází k výkyvům uspořádanosti vlivem vzniků a zániků krystalicky uspořádaných shluků molekul. [4]



Obr. 4 Změna Gibbsovy energie v závislosti na velikosti krystalu [4]

Z nutnosti překonat nukleací bariéru je krystalizace rozdělována na primární (nukleace), sekundární (růst krystalů na nukleantu) a popřípadě i terciární (k růstu využíváno dříve vzniklých ploch). S každou další vzniklou plochou, kterou zárodek využije pro svůj růst, totiž klesá velikost nukleací bariéry. [4]



Obr. 5 Nukleace a růst krystalů (primární, sekundární a terciální krystalizace) [4]

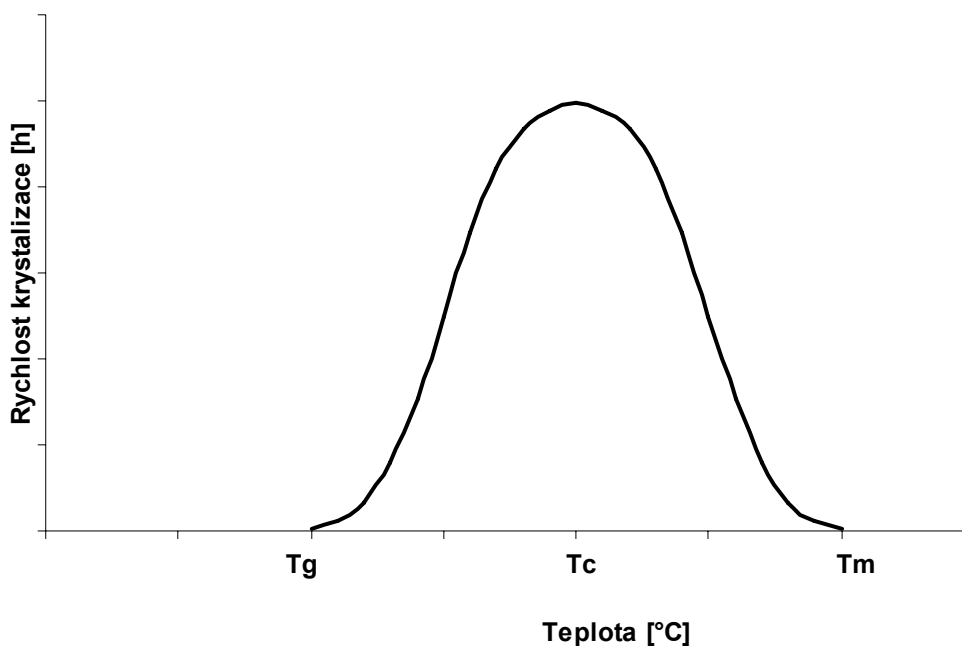
1.2.1 Nukleace

Nukleace je členěna dle původu na heterogenní a homogenní. Homogenní nukleací je rozuměn vznik zárodků přímo z taveniny. Heterogenní nukleace umožňuje rychlejší růst krystalů díky nukleantům (cizím částicím) o rozměrech přibližně v rozmezí od $1\mu\text{m}$ do $10\mu\text{m}$. Přidané nukleanty ovlivňují výslednou strukturu, a tím i výsledné vlastnosti, zejména pak tím, že [1, 2]:

- a) zjemňují strukturu, a tím zlepšují mechanické vlastnosti polymeru
- b) urychlují růst a umožňují vytváření menších krystalů
- c) zlepšují rozměrovou stabilitu

1.2.2 Růst krystalů

Obvykle růst krystalů probíhá při zvolené teplotě konstantně (tj. závislost velikosti krystalů na čase je lineární). Výjimku tvoří taveniny s nízkou viskozitou. Závislost rychlosti krystalizace na zvolené teplotě je zvonovitého charakteru. Existují však i polymery, u kterých není možné, z důvodu rychlé nukleace, změřit celou oblast. [1, 2]



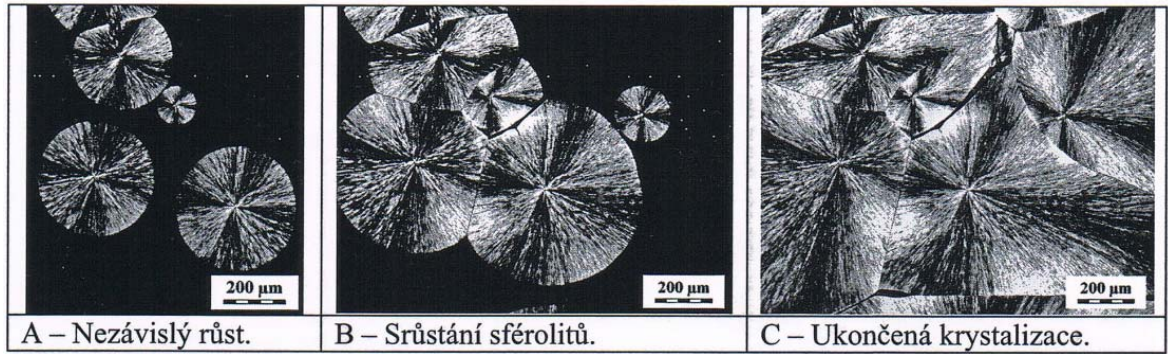
Obr. 6 Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [2]

Z geometrického pohledu je růst dále členěn na:

- a) fibrilární (jednosměrný)
- b) plošný (dvojsměrný)
- c) sférolitický (trojrozměrný)

Nejběžnějším typem krystalického růstu bývají sférolity. Jsou přibližně kulového tvaru o rozměru od $0,5\mu\text{m}$ do $100\mu\text{m}$, mohou však nabývat i milimetrových hodnot. Růst probíhá od středu, krystality jsou uloženy radiálně. [1, 2]

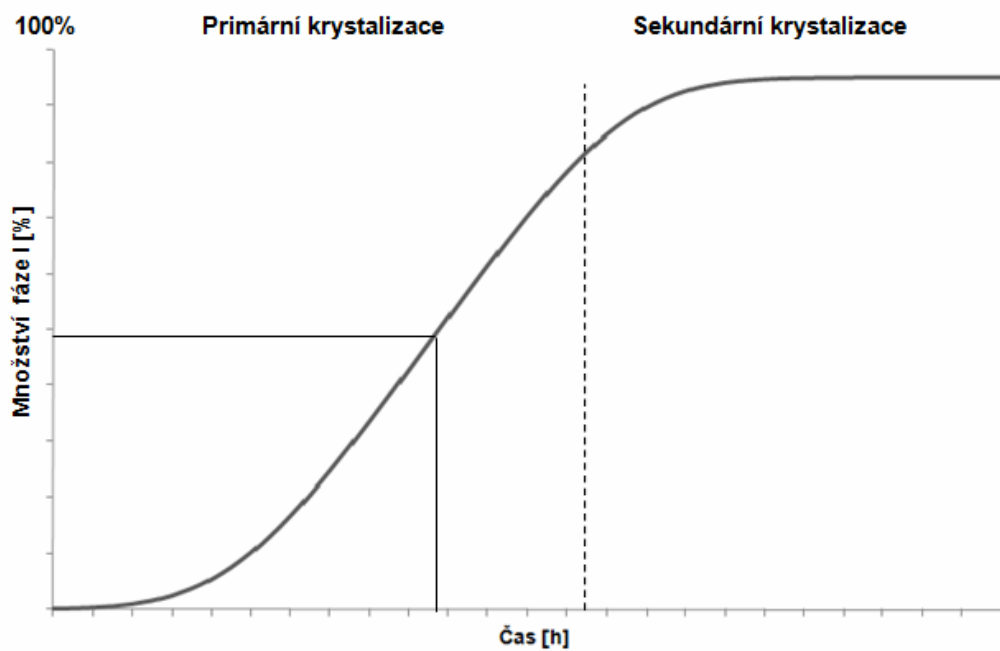
Obdobných kruhových útvarů s kruhovou symetrií je dosaženo i při krystalizaci mezi dvěma skly. Nevykazují vůči trojrozměrným sférolitům odlišné optické vlastnosti, jsou však snadněji zkoumatelné (u trojrozměrných sférolitů při řezu je většina sférolitů řezána tangenciálně). Proto je výraz sférolit užíván i pro ně. [1, 2]



Obr. 7 Růst sférolitů polyetylen oxidu – závislost lineární s časem (jedno místo) [2]

Pokud je u částečně krystalického polymeru provedeno další tavení, může dojít k jevu tzv. paměti sférolitické krystalizace. Zárodky při tomto tavení nejsou zcela roztaveny a růst sférolitů proběhne na stejných místech. Problém je řešen vhodně dlouhou dobou tavení s teplotou dostatečně vyšší, než je teplota tání zkoumaného polymeru. [1, 2]

Pro popis rychlosti krystalizace je aplikován poločas krystalizace. Tento charakterizuje, za jak dlouho proběhne v materiálu polovina z maximální možné krystalizace. [1, 2]



Obr. 8 Krystalizační isoterma polymeru [2]

2 AMORFNÍ POLYMERY

U amorfních polymerů (amorfní = beztvary) nedochází k uspořádání do krystalické mřížky. Amorfního stavu může být docíleno i u semi-krystalických polymerů a to za předpokladu, že u taveniny (volný pohyb řetězců neumožňující uspořádání do krystalické mřížky) bude docíleno prudkého zchlazení do teploty skelného stavu (neproběhne krystalizace). Tloušťka ochlazovaného polymeru je však značně omezena nízkou tepelnou vodivostí polymerů. [1]

Přesto je předpokládáno, že uložení řetězců není zcela náhodné. Řetězce mají snahu zaujmout polohu o minimální vnitřní energii. V tavenině je tomuto zabráněno vlivem tepelného pohybu. Naopak ani hluboce pod teplotou skelného přechodu není pohyb řetězců omezen natolik, aby nemohlo být předpokládáno jejich uspořádávání. Tímto tvrzením je vysvětlováno například fyzikální stárnutí. [1]

Byla vytvořena řada modelů od náhodného klubka k částečně uspořádaným polymerním řetězcům. U amorfních polymerů vůči krystalickým nedochází ke vzniku charakteristických vrcholů při difrakci záření X. Přesto by se však při tomto měření měla projevit změna uspořádání, což však nebylo vysledováno. [1]

3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ

Polymerní materiály jsou obecně označovány za nevodiče (dielektrika). Jediným absolutním nevodičem je ovšem pouze vakuum. U reálných nevodičů totiž dochází vlivem pohybu elektronů nebo iontů k nízké elektrické vodivosti. Při vystavení polymerů vlivu elektrického pole jsou většinou tyto polarizovány. Typickým znakem je i nízká ohmická vodivost. [28]

Dielektrická polarizovatelnost a vodivost při použití stejnosměrného elektrického proudu jsou pro zvolený typ polymeru charakteristickými nezávislými veličinami bez ohledu na působící napětí. Při zvyšování intenzity elektrického pole může ovšem dojít k elektrickému průrazu a ke změně vlastností. [28]

Mezi intenzitou elektrického pole (E) a hustotou proudu (i) platí vztah:

$$i = \chi \cdot E$$

kde χ je vodivost pro stejnosměrný proud. Tato hodnota je konstantou (je jedno zda je pole proměnné, nebo stejnosměrné) až do vysokých intenzit (zpravidla nad $10^4 - 10^5$ V/cm), kdy začne vodivost růst společně se zvyšující se intenzitou (Wienův – Poolův jev). Při stále stoupající intenzitě dojde nakonec k elektrickému průrazu. [28]

Vodivost polymerů pro stejnosměrný proud je zpravidla zapříčiněna nízkomolekulární iontovou složkou, která může vzniknout například jako zbytek monomerů, nebo při použití iniciátorů. [28]

Vodivost polymerů je taktéž značně ovlivňována použitím změkčovadel a plniv. Tyto mohou při vyšší koncentraci zapříčinit velkou vodivost polymeru (způsobeno cizími ionty). U vícefázových systému bývá zvýšení vodivosti způsobeno nabitím fázového rozhraní. Zvýšení vodivosti je o to větší, o kolik může jedna fáze difundovat druhou. Přesto u většiny z nich je vodivost nižší než $10^{-11} \Omega^{-1} cm^{-1}$, což je hranice mezi vodiči a nevodiči, a proto jsou nazývány jako izolanty. [28]

Při popisu iontové vodivosti lze uvažovat za výchozí vztahy pro elektrolyty. Dle vztahu

$$\chi = \sum_i n_i q_i u_i$$

je popisována vodivost v závislosti mezi počtem iontů (n_i) v objemové jednotce, jejich nábojem (q_i) a jejich pohyblivostí (u_i). [28]

U polymerních materiálů ovšem není znám počet ani náboj jednotlivých iontů. Výsledná vodivost je ovlivňována taktéž pohyblivostí, která je závislá na teplotě i viskozitě.

*Tab. 2 Stejnoseměrná vodivost vybraných polymerů
(dle W. Oburgera) [28]*

Látka	χ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Polyethylén	$10^{-15} - 10^{-18}$
Polystyren	$10^{-14} - 10^{-17}$
Polyvinylchlorid	$10^{-11} - 10^{-16}$
Polyvinylalkohol	10^{-10}
Polytetrafluoretylen (TEFLON)	10^{-16}
Polyamid (polykaprolaktam)	$10^{-12} - 10^{-14}$
Přírodní kaučuk	10^{-16}
Tvrdá pryž	$10^{-10} - 10^{-12}$

3.1 Měření vodivosti pro stejnosměrný proud

Vodivost χ je tedy závislá na intenzitě stejnosměrného pole (E) a hustotě proudu (i). Vhodným uspořádáním lze ovšem pro stanovení vodivosti měřit napětí U, proud I a popřípadě také odpor R. [28]

Pro měření se zpravidla využívá uspořádání:

- 1) Kruhové deskové elektrody
- 2) Válcové elektrody

Při použití těchto měření je nutné stanovit ještě ohmický odpor. Zde lze v podstatě použít libovolný měřicí přístroj, jenž dokáže měřit vysokoohmové odpory. Vlivem nízké vodivosti polymerů je nutné použít k měření napětí například galvanometr. [28]

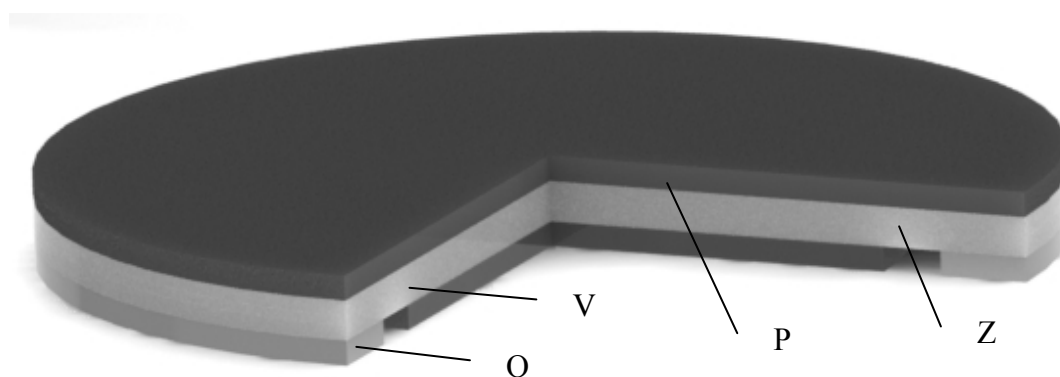
3.1.1 Kruhové deskové elektrody

Kruhové deskové elektrody jsou využívány pro nevodiče v pevném stavu. Sestava je členěna na několik základních částí. Do prostoru mezi kruhovými deskami o vzájemné vzdálenosti d a o ploše F je vložen měřený vzorek. Pokud je tloušťka vzorku dostatečně malá, je považováno vzniklé elektrické pole za homogenní. [28]

Aby byla tato homogenita dodržena i u okrajů je vně jedné z elektrod umístěna prstencová ochrana, která má stejný potenciál jako vnitřní elektroda, ale sama probíhající měření neovlivňuje. Při tomto geometrickém uspořádání platí vztah:

$$\chi = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{F}$$

kde R je odpor systému. [28]



Obr. 9 Měřící cela s ochranným prstencem pro pevná dielektrika [28]

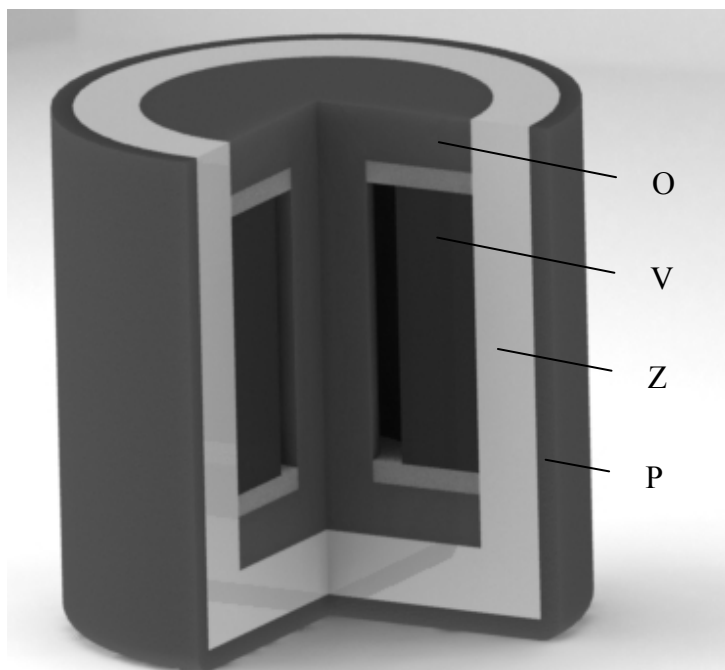
(O – ochranná prstencová elektroda, P – protielektroda, V – vnitřní měřící elektroda plochy F , Z – měřený vzorek)

3.1.2 Válcové elektrody

Válcové elektrody jsou využívány pro měření kapalných dielektrik. V tomto případě je pro měření charakteristická délka vnitřní měřící elektrody l a poloměry vnitřní (r_i) a vnější (r_e) elektrody. [28]

Obdobně jako při měření pevného dielektrika je vnitřní měřicí elektroda opatřena ochrannými prstenci zajišťujícími homogenitu elektrického pole. Při měření kapalných dielektrik je použit vztah: [28]

$$\chi = \frac{1}{2\pi \cdot l \cdot R} \cdot \ln \frac{r_e}{r_i}$$



Obr. 10 Měřicí cela s ochranným prstencem pro kapalná dielektrika [28]

(O – ochranná prstencová elektroda, P – protielektróda, V – vnitřní měřicí elektroda plochy F, Z – měřený vzorek)

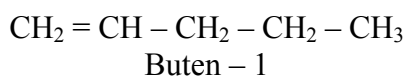
4 ISOTAKTICKÝ POLYBUTEN – 1

Historie polybutenu – 1 je datována od roku 1954, kdy se jej podařilo v Německu poprvé syntetizovat. O deset let později pak byla započata jeho průmyslová výroba. Devět let na to (1973) však byla výroba kvůli výrobním problémům zastavena. [6]

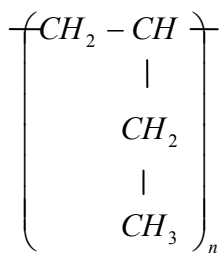
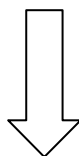
Nezávisle na Německu je v roce 1968 vystavěn průmyslový závod v Americe na výrobu polybutenu – 1. [6]

V roce 2000 byla v Holandsku založena firma Basell Polyolefines, zabývající se, mimo jiné, průmyslovou výrobou polybutenu – 1. Tato firma dokáže zpracovat několik desítek tisíc tun polybutenu – 1 za rok. [6]

Vzhledem ke svým výhodným vlastnostem (porovnáváno s dalšími běžně dostupnými polyolefiny) roste poptávka po polybutenu – 1 a je u něj nacházeno, v současné době, stále větší uplatnění. [6]



Buten – 1



Polybuten – 1

Obr. 11 Strukturální vzorec

polybutenu – 1

4.1 Výroba

Při výrobě isotaktického polybutenu – 1 je používána komplexně koordinační polymerace butenu – 1 srážecí, bloková, v roztoku monomeru nebo v plynné fázi. Při polymeraci jsou využívány Zieglerovy – Nattovy iniciátory. [2]

Zieglerovy – Nattovy katalyzátory nesou své označení dle objevitelů Zieglera a Natty. *“Jsou připraveny reakcí organokovové sloučeniny některého kovu I., II., nebo III. skupiny periodické soustavy prvků, výhodně organokovové sloučeniny hliníku a sloučeniny přechodového kovu IV., V., VI., nebo VIII. Skupiny periodické soustavy, zejména halogenidů, oxyhalogenidů, acetylacetonátů titanu nebo vanadu, soli organických kyselin, atd.”* [20]. Tyto katalyzátory umožňují vyrábět polymery požadovaných vlastností již při nízkých tlacích a při relativně levných vstupních surovinách. [29]

Pro výrobu isotaktického polybutenu – 1 jsou v současné době nejběžněji používány kombinace iniciátorů $TiCl_3$, $TiCl_4$ s trialkylaluminiovými sloučeninami. [29]

Polymerace probíhá při teplotě v rozmezí od 80°C do 95°C. Pro polymeraci jsou využívány kontinuálně míchané a fluidní reaktory. Při srážecí polymeraci musí být tlak natolik velký, aby buten – 1 byl v kapalném stavu. Pokud je isotaktický polybuten – 1 získáván z plynné fáze, je potřebné udržovat tlak plynné fáze v rozmezí od 3MPa do 3,5MPa. Toto je regulováno pomocí vypařující se části monomeru. [2]

Vzniklý polymer se vyznačuje vysokou molekulovou hmotností $M_w = 770\ 000$ až 3 000 000, což mu společně s krystalickou fází přispívá k výborné odolnosti vůči tečení a vzniku trhlin. [30]

4.2 Vlastnosti polybutenu – 1

Polybuten – 1 je řazen do skupiny polyolefinů, obdobně jako polyetylen a polypropylen. Jedná se o termoplast, díky čemuž je možné jej i několikrát tavit a zpracovávat (recyklace materiálu). [7]

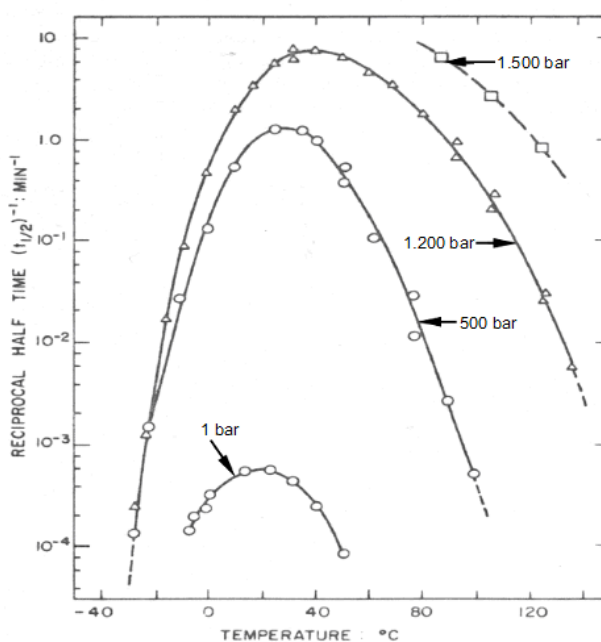
4.3 Polymorfismus polybutenu – 1

Materiály označované jako polymorfní mohou krystalizovat v odlišných krystalických strukturách, což s sebou přináší změnu vlastností. [2] Isotaktický polybuten – 1 může krystalizovat ve čtyřech formách. [9]

Tab. 4 Krystalické struktury isotaktického polybutenu – 1 [9]

Fáze	Tvar mřížky	Teplota tání [°C]	Hustota [g/cm ³]
I	Zdvojená šesterečná	121 – 130	0,915
I'	Šesterečná	95 – 100	–
II	Čtverečná	100 – 120	0,9
III	Kosočtverečná	96	0,897

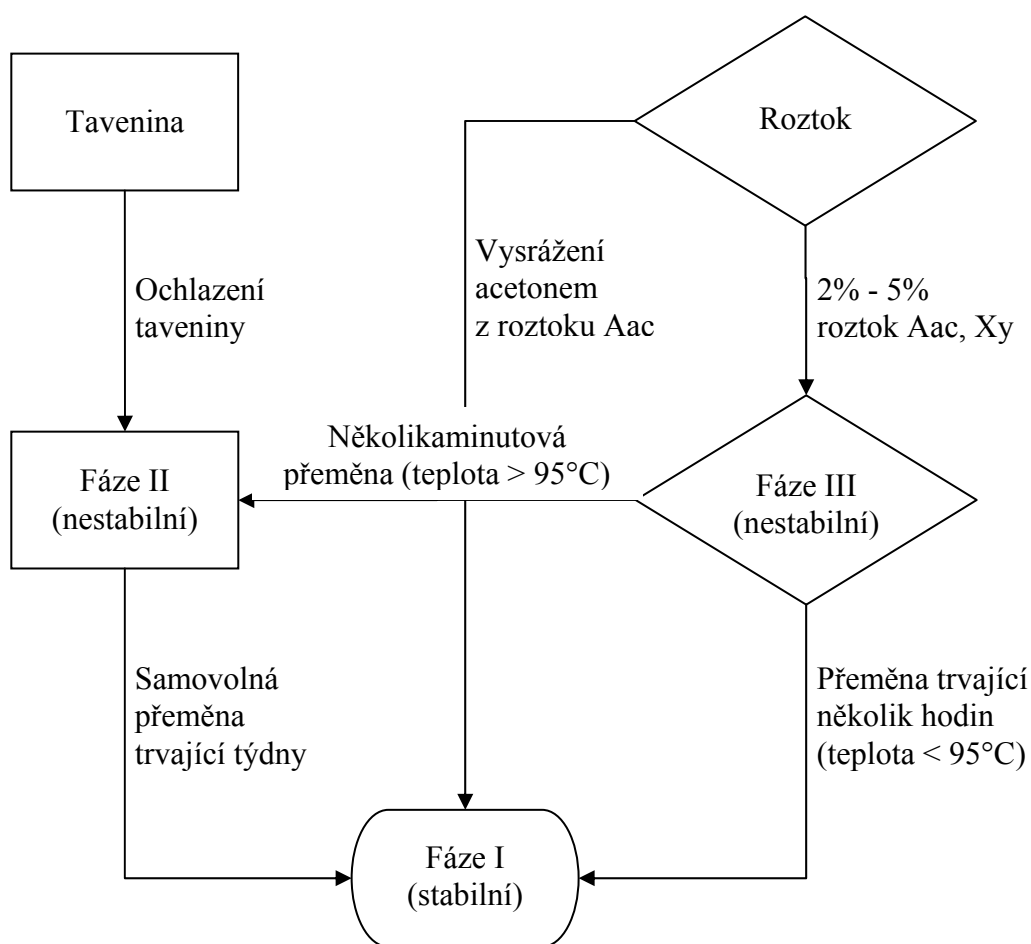
Fáze II vzniká při ochlazení z taveniny. Samovolně přechází v rámci dnů až týdnů na stabilní fázi I. Přejít na fázi I lze urychlit vhodnými přísadami (např. salyciát sodný urychluje o více než 100%). Transformace je také závislá na okolní teplotě a tlaku. [10, 11]



Obr. 13 Rychlost přechodu fáze II na fázi I v závislosti na teplotě a tlaku [6]

Pro fázi I' je používán 1% – 5% roztok isoamylacetátu (AAc), jenž je vysrážen pomocí acetonu. Fáze I' je stabilní obdobně jako fáze I, liší se však krystalickou mřížkou. Fáze I a I' obsahují největší podíl amorfni fáze [10].

Fáze III je připravována odpařením z 2% – 5% roztoku isoamylacetátu (popřípadě o-xylenu) za pokojové teploty. Při teplotách nad 95°C dochází k rychlé transformaci (během několika minut) na fázi II. Pod teplotou pod 95°C přechází fáze III několikahodinovou přeměnou na fázi I. [11, 12]



Obr. 14 Diagram vztahů jednotlivých fází isotaktického polybutenu – 1 [11]

Fázi I' i fázi III lze získat pouze z roztoků. Z tohoto důvodu se tato diplomová práce zabývá nejběžnějším typem přechodu (fáze II na fázi I). Polymorfismus isotaktického polybutenu – 1 omezuje jeho využití, jelikož s přechodem fází dochází ke změně rozměrů i vlastností výrobků. Pro minimalizaci této skutečnosti je potřebné tento přechod urychlit.

Rychlejší poločas přechodu byl dokázán u některých typů kopolymerů. Zvláště u kopolymerů s etylenem. [13] Transformace by bylo možno urychlit i za pomoci nukleantů. Experimenty v tomto směru byly však úspěšné pouze zčásti. [14]

Vliv na přechod fází má taktéž elektronové a gama záření. U těchto pokusů však nebyly výsledné transformace jednotné. [15]

4.4 Využití v průmyslu

Isotaktický polybuten – 1 nachází uplatnění zejména jako potrubní systémy zvláště potrubí v dopravě studené a teplé vody. Dále je využíván v oblasti obalových materiálů. V neposlední řadě pak jako tavná lepidla. [9]



Obr. 15 Potrubní systémy z iPB – 1

5 SROVNÁNÍ iPB - 1 S VYBRANÝMI POLYOLEFINY

Mechanické vlastnosti isotaktického polybutenu – 1 jsou ve srovnání s vybranými polyolefiny velmi výhodné. Jeho širší uplatnění je ovšem negativně ovlivněno přechodem nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

5.1 Vlastnosti vybraných polyolefinů

Pro porovnání jsou níže popsány některé běžně používané polymery, polyetylen a polypropylen. U všech je uveden základní popis a vybrané vlastnosti, hustota, stupeň krystalinity, modul v ohybu a tvrdost.

5.1.1 LDPE (nízkohustotní, rozvětvený polyethylen)

Nízkohustotní polyethylen (LDPE) je charakterizován dlouhým makromolekulárním řetězcem s velkým počtem rozsáhlých postranních řetězců (až 100 ethylenů). Většinou je připravován radikálovou polymerací ethylenů. Tyto postranní řetězce mají tendenci bránit organizaci makromolekul při chladnutí. Vlivem toho je dosažena relativně nízká hustota. [16]

Nízkohustotní polyethylen (LDPE) má vcelku špatné mechanické vlastnosti a není odolný vůči vzniku trhlin. Nicméně je schopný velmi dobře replikovat povrch formy, již při relativně nízkých teplotách. [16]

Vlastnosti [16, 19]:

- hustota [kg/m^3]	910 - 925
- stupeň krystalinity [%]	45 - 65
- modul v ohybu [MPa]	240 - 350
- tvrdost [Shore D]	46 – 52
- teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	110 – 128

5.1.2 LLDPE (lineární nízkohustotní polyethylen)

Lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) má makromolekulární řetězce dlouhé obdobně jako nízkohustotní polyethylen (LDPE). Na rozdíl od něj má ovšem krátké postranní řetězce. Dosahuje relativně nízké hustoty. [16]

Lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) má díky vyššímu stupni krystalinity lepší tuhost i pevnost v tahu, avšak horší rázovou pevnost vůči LDPE a MDPE. Jeho lepší vlastnosti vůči LDPE umožňují užití i u výrobků, jenž by jinak musely být vyrobeny z HDPE, nebo XLPE. [16]

Vlastnosti [16]:

- hustota [kg/m^3]	910 - 940
- stupeň krystalinity [%]	65 - 75
- modul v ohybu [MPa]	420 - 830
- tvrdost [Shore D]	50 – 56

5.1.3 HDPE (vysokohustotní, lineární polyethylen)

Vysokohustotní polyethylen (HDPE) je také známý jako lineární polyethylen, i když má i krátké postranní řetězce. Je odolný vůči mnohým chemikáliím i vůči vzniku trhlin. Má dobré mechanické vlastnosti a vysoký stupeň krystalinity. [16]

Vlastnosti [16, 19]:

- hustota [kg/m^3]	960 - 1000
- stupeň krystalinity [%]	75 - 90
- modul v ohybu [MPa]	930 - 1520
- tvrdost [Shore D]	60 – 66
- teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	137

5.1.4 Polypropylen (PP)

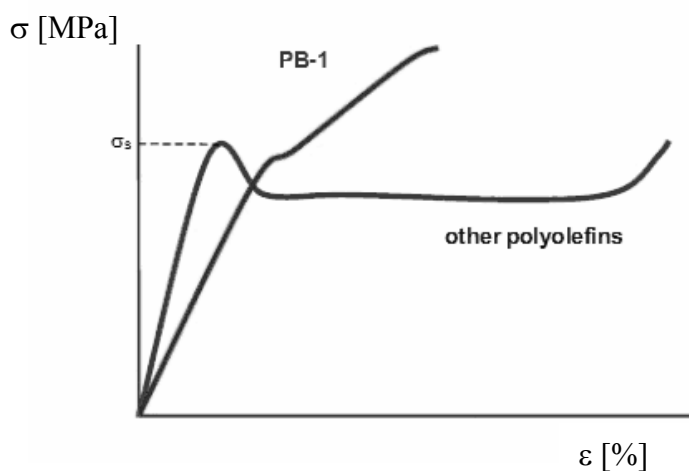
Polypropylen (PP) se vykazuje dobrými mechanickými vlastnostmi. Vůči HDPE vykazuje lepší chemickou odolnost, avšak horší odolnost vůči UV záření. Při teplotách okolo 100°C vykazuje vysokou oxidační degradaci. Z tohoto důvodu je nutné užít stabilizátory a antioxidanty. [16]

Vlastnosti [16, 19]:

- hustota [kg/m ³]	910
- stupeň krystalinity [%]	60
- modul v ohybu [MPa]	1200 – 1400
- tvrdost [Shore D]	72
- teplota tání [°C]	160 – 176

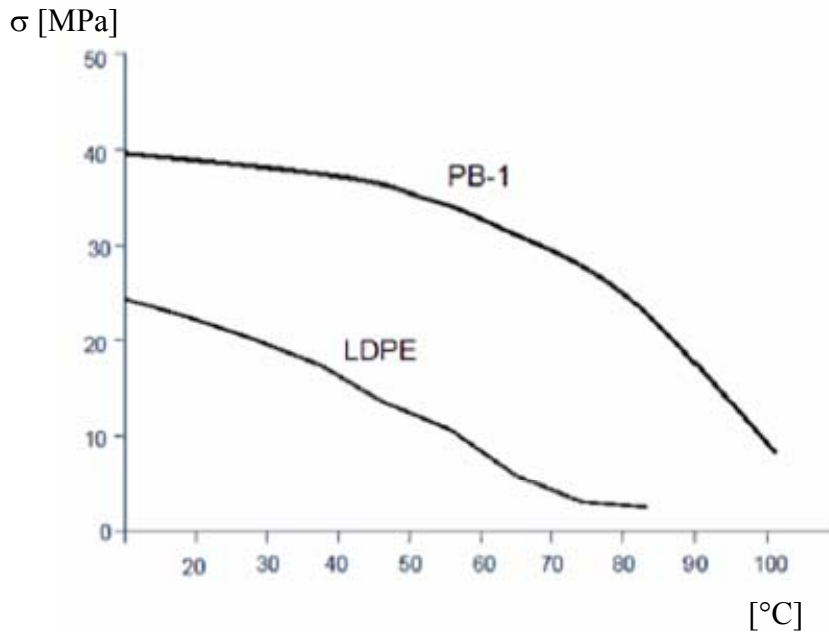
5.2 Srovnání vlastností iPB – 1 s vybranými polyolefiny

Charakteristickým znakem odlišujícím polybuten – 1 vůči ostatním polyolefinům v tahovém diagramu je malá mez kluzu a vyšší mez pevnosti. Díky tomu dokáže polybuten – 1 krátkodobě snést i relativně velká zatížení (ve srovnání s ostatními polyolefiny). Vůči tomu se však vyznačuje nižším modulem pružnosti, což má za následek vyšší deformace při stejném zatížení.



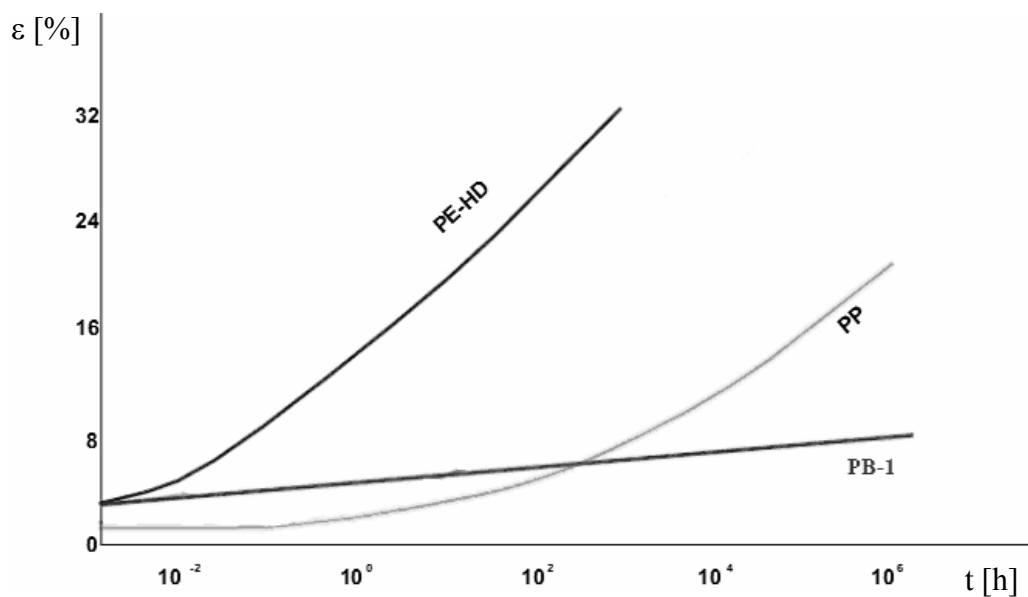
Obr. 16 Srovnání chování vybraných polyolefinů v tahu [7]

Vyšší mez pevnosti si zachovává i za zvýšených teplot. Dlouhodobě je schopen odolávat teplotám okolo 90°C.



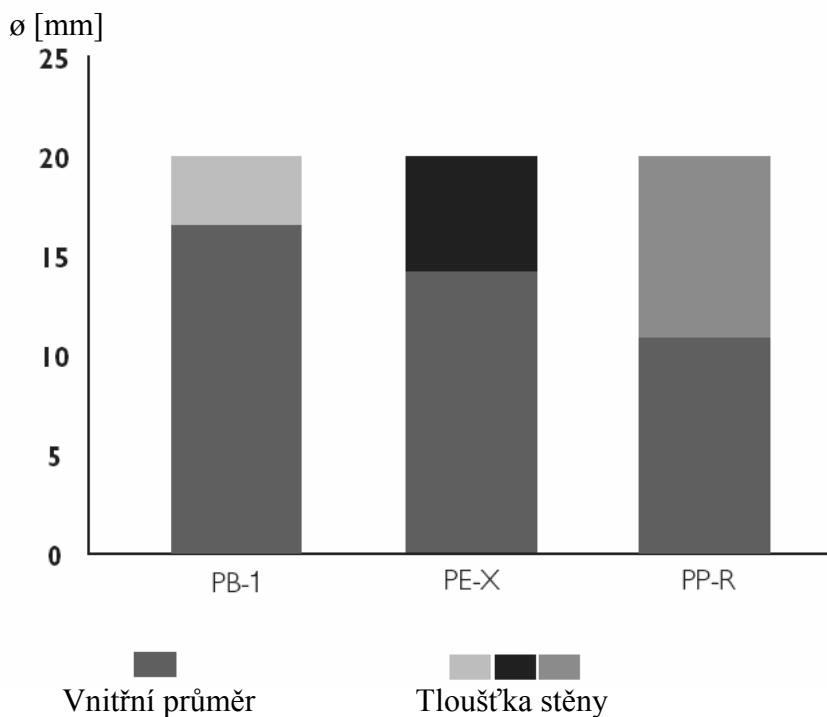
Obr. 17 Srovnání pevnosti v tahu v závislosti na teplotě [17]

I když při krátkodobém zatížení dochází k vyšším deformacím než u ostatních polyolefinů, při déle trvajícím zatížení je situace značně odlišná. Tato skutečnost je způsobena vysokou molekulovou hmotností a krystalinitou.



Obr. 18 Srovnání creepového chování vybraných polyolefinů [18]

Při zatížení trvajícím déle než cca sto hodin vykazuje menší prodloužení při stejném zatížení. Z tohoto důvodu je využíván například k výrobě trubek, kdy při stejném vnitřním přetlaku je potřebná menší tloušťka stěny vůči polyetylenu i polypropylenu. To má pozitivní vliv na výrobu (menší spotřeba materiálu, kratší doba chlazení materiálu ...) i na následné skladování a distribuci. Všechny tyto aspekty s sebou přináší celkovou úsporu finančních nákladů.

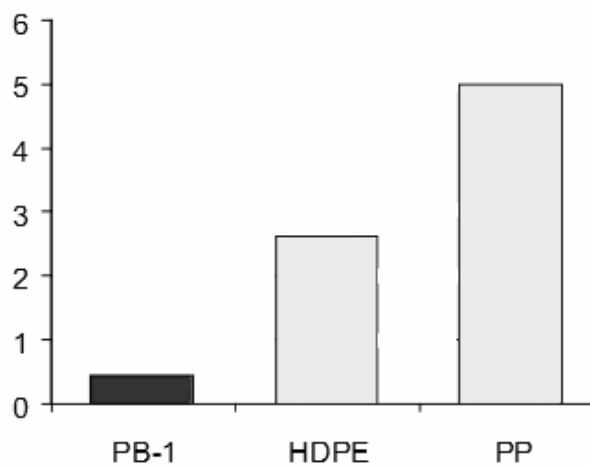


Obr. 19 Srovnání potřebné tloušťky materiálu [7]

Tab. 5 Srovnání vlastností vybraných materiálů [7]

Polymer	PB – 1	PE – X	PP – R
Houževnatost	Výborná	Dobrá	Průměrná
Odolnost vůči chemikáliím	Dobrá	Dobrá	Dobrá
Odolnost vůči tečení	Výborná	Špatná	Dobrá
Rázová houževnatost	Dobrá	Dobrá	Dobrá
Svařitelnost	Ano	Ne	Ano
Teplotní roztažnost	Nízká	Střední	Vysoká

Isotaktický polybuten – 1 se vyznačuje vysokou odolností vůči oděru. Z tohoto důvodu je využíván i pro přepravu sypkých hmot.



Obr. 20 Srovnání odolnosti vůči oděru [7]

(0 – dobrá odolnost, 6 – špatná odolnost)

6 RENTGENOVÁ ANALÝZA

6.1 Historie

Historie rentgenových paprsků je datována od roku 1895, kdy byly objeveny paprsky – X (Roentgen). Rentgenová difrakce pak byla objevena v roce 1912 (Laue, Friedrich, Knipping), kdy byl ozářen krystal skalice modré. Následně bylo pozorováno, že rozptýlená energie je šířena pouze v určitých směrech. [21, 22, 23]

Od roku 1912 do roku 1922 byly za použití monochromatického RTG svazku určeny krystalové struktury prvků, jednoduchých anorganických sloučenin i první organické látky. O tuto skutečnost se zasloužil W. L. Bragg se svým otcem W. H. Braggem. [21]

6.2 Rentgenové záření

Rentgenové záření má vlnovou délku od 10^{-12} m do 10^{-8} m. Dle vlnové délky je taktéž rozdělováno na měkké (10^{-8} m do 10^{-10} m) a tvrdé (10^{-10} m do 10^{-12} m). Rentgenové záření lze taktéž dělit dle vzniku na brzdné a charakteristické. [21]

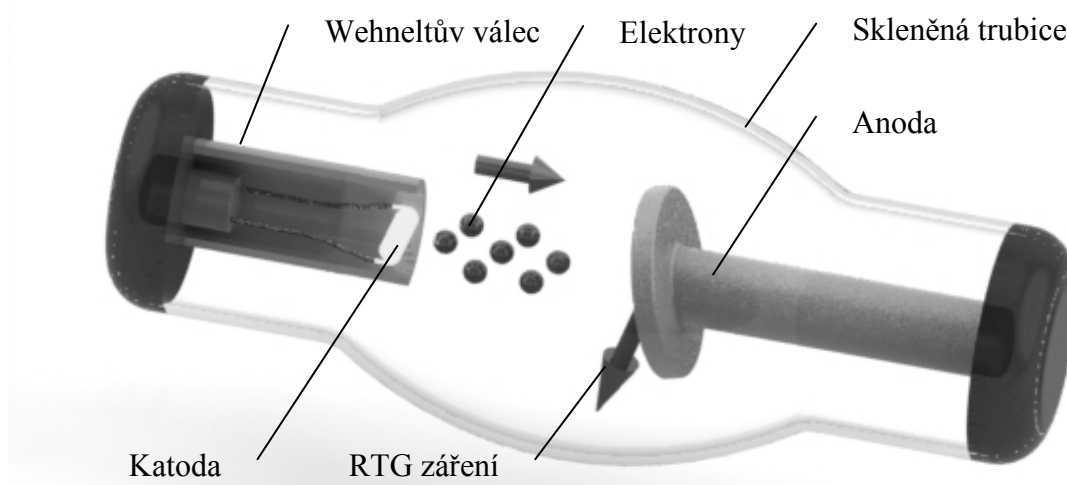
Brzdné záření je typické tím, že při dopadu elektronu na povrch zkoumané látky tento ztrácí svoji energii, což způsobuje vyzařování elektromagnetických vln. Takto pořízený záznam je charakteristický spojitým spektrem. [21]

Vůči tomu charakteristické záření vzniká tak, že energie předávaná materiálu je natolik velká, že dojde k uvolnění vnitřního elektronu. Uvolněné místo je obsazeno elektronem z vyššího orbitalu, což je doprovázeno uvolněním energie. Vzniká čárkové spektrum, jež charakterizuje daný materiál. [21]

Rentgenovým zářením dochází k jeho absorpci, difrakci a sekundární emisi (fluorescenci). Absorpce není z hlediska vyhodnocování významná. Difrakce je využívána pro strukturní analýzu, sekundární emise pak pro prvkovou. [21]

6.3 Zdroj RTG záření

V laboratorních podmínkách je zdrojem RTG záření zpravidla rentgenová trubice, jenž je složena z evakuované skleněné trubice, katody, anody a Wehneltova válce. Emitované elektrony jsou díky Wehneltovu válci, který je s katodou vodivě propojen a zároveň ji obklopuje, fokusovány na povrch anody. Při dopadu elektronů je tato energie přeměněna převážně v teplo (nutné chlazení) za doprovodu vzniku RTG záření. [21, 22, 23]



Obr. 21 Rentgenová trubice

6.4 Experimentální uspořádání

Dříve bylo využíváno uspořádání, kdy rentgenová trubice opatřená clonou emitovala divergentní svazek RTG záření. Toto záření procházelo skrz zkoumaný materiál a bylo zaznamenáváno na fotografický materiál, jenž byl zpravidla kruhového tvaru a byl umístěn pod vzorkem. [21, 22, 23]

Později byla tato metoda vylepšena tak, že místo původního divergentního záření bylo použito záření konvergentního a monochromatického. Díky této úpravě bylo dosahováno lepšího rozlišení. [21, 22, 23]

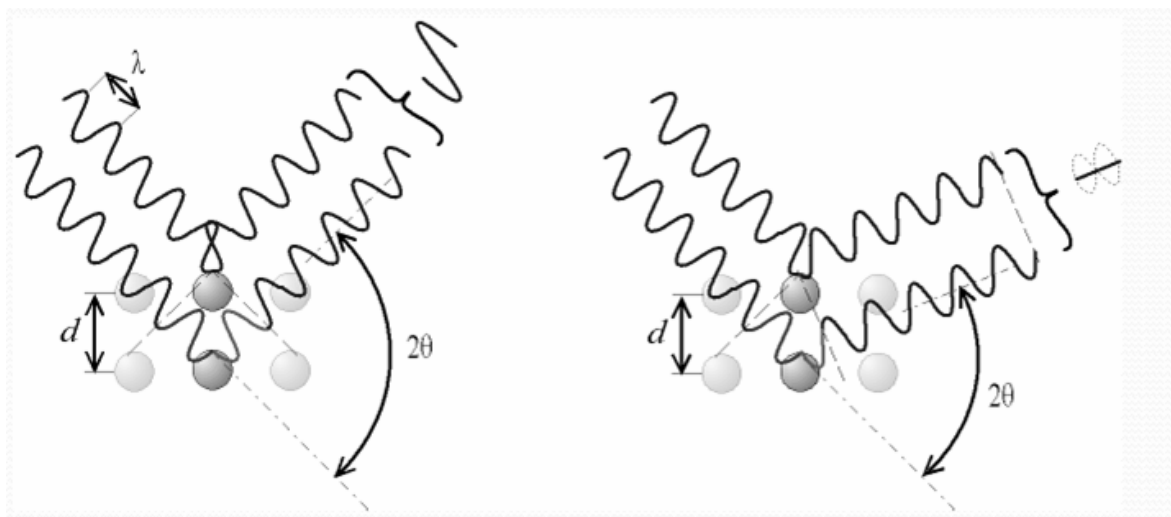
V současné době je nejvíce využíváno Bragg – Brentanovo uspořádání, kdy je měřený vzorek umístěn ve středu a kolem něj se natáčí zdroj RTG záření a detektor. [21, 22, 23]

6.5 Rentgenová difrakce

Difrakční metody jsou založeny na vlastnostech vln a to na rozptylu, kdy dochází po dopadu záření k rozkmitání elektronů stejnou frekvencí (sekundární záření) jako primární záření, a interferenci, při které jsou vlny skládány, tj. v určitých směrech jsou vlny zeslabovány, popřípadě dochází k jejich zániku (destruktivní interference), v jiných jsou naopak zesilovány. Interference dvou vln je popisována Braggovou rovnicí, která je ekvivalentní k Laueovým rovnicím a má tvar: [21, 22, 23]

$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda$$

kde d je mezivrstevná vzdálenost (důležitá pro aplikaci Braggovy rovnice), Θ difrakční úhel, n řád reflexe a λ vlnová délka.



Obr. 22 Interference vln [21]

(d – mezivrstevná vzdálenost, Θ – difrakční úhel, λ – vlnová délka)

Rentgenová difrakce se může dále rozdělovat dle použitého záření (monochromatické, polychromatické), způsobu detekce (filmové, nefilmové) nebo podle vzorku (monokrystalové, polykrystalické). [21, 22, 23]

7 STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DAT

7.1 Krabicový diagram

Krabicový diagram slouží k částečné sumarizaci dat a je jedním z nástrojů, díky kterému lze rychle identifikovat hrubé chyby či podezřelá měření. [27]

V krabicovém diagramu je vyobrazena maximální i minimální hodnota, jenž je určující pro celkové rozpětí výběrového souboru. [27]

V krabicovém diagramu je taktéž zobrazen bodový odhad aritmetického průměru. [27]

Krabicový diagram je dále dělen na jednotlivé kvartily. Rozdíl mezi třetím a prvním kvartilem se nazývá interkvartilové rozpětí: [27]

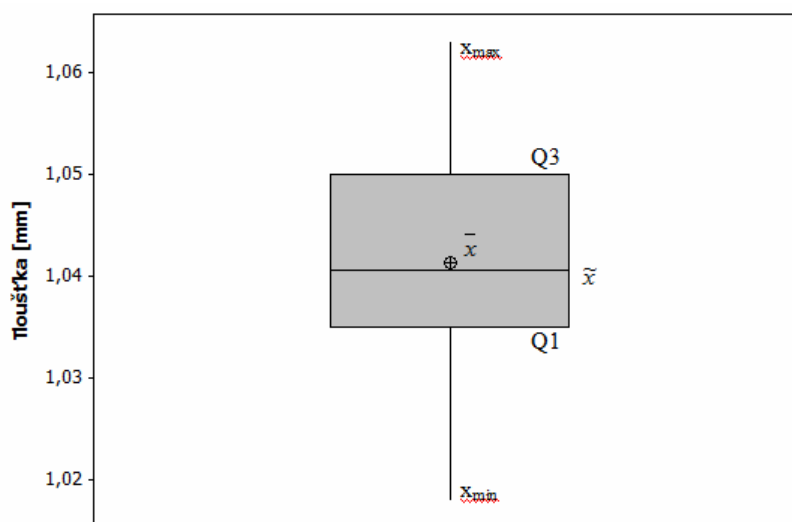
$$IQR = Q3 - Q1$$

a vytváří tzv. vnitřní hradbu. Pro vnější hradbu jsou použity vztahy:

$$B_H = Q3 + 1,5 \cdot IQR$$

$$B_D = Q1 - 1,5 \cdot IQR$$

Hodnoty, jenž se nachází mimo vnější hradbu jsou považovány za podezřelé.



Obr. 23 Krabicový diagram

(x_{\max} – maximální hodnota, x_{\min} – minimální hodnota, $Q1$ – první kvartil, $Q3$ – třetí kvartil, \bar{x} – bodový odhad aritmetického průměru, \tilde{x} – medián)

7.2 Popisná statistika

Popisná statistika poskytuje základní informace o výběrovém souboru. Pro charakterizaci středového trendu dat byl použit bodový odhad aritmetického průměru (1. statistický moment): [27]

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Tento je ovšem posouván vlivem vychýlených hodnot a tvarem rozložení hodnot. Z tohoto důvodu byl dále vypočten medián, jenž je charakterizován jako 50% kvantil, obecněji pak jako prostřední hodnota seřazených naměřených dat. Medián je díky tomu označován jako robustní veličina. [27]

$$\tilde{x} = Q_2$$

Výběrový rozptyl (2. statistický moment) určuje rozptýlení naměřených dat kolem střední hodnoty.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

Vypočtená hodnota výběrového rozptylu je ovšem v mm^2 . Z tohoto důvodu je zde použita směrodatná odchylka, která je definována jako:

$$s = \sqrt{s^2}$$

Směrodatná odchylka určuje, o kolik se průměrně odchyľují od výběrové střední hodnoty, která je vyjádřena bodovým odhadem aritmetického průměru. [27]

Výběrová šikmost (3. statistický moment) vyjadřuje asymetrii rozložení hodnot proměnné kolem jejího průměru:

$$a = \frac{n}{(n-1) \cdot (n-2)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{s^3}$$

Pokud je a rovno, nebo blízké nule, vyjadřuje toto symetrii vůči průměru. Hodnoty, jenž jsou větší než nula, jsou nazývány pozitivní šikmostí a způsobují kladný posun průměru, to

znamená, že bodový odhad aritmetického průměru je větší než medián. Záporné hodnoty jsou nazývány jako negativní šikmost a jsou opakem pozitivní šikmosti. [27]

Výběrová špičatost (4. statistický moment) vyjadřuje koncentraci hodnot proměnné kolem jejího průměru

$$b = \frac{n \cdot (n-1)}{(n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{s^4} - 3 \cdot \frac{(n-1)^2}{(n-2) \cdot (n-3)}$$

Pokud je b rovno, nebo blízké nule, vyjadřuje toto normální rozdělení. Hodnoty, jenž jsou větší než nula, jsou nazývány pozitivní špičaté rozdělení, to znamená, že rozdělení je špičatější než normální rozdělení. Záporné hodnoty jsou nazývány jako ploché rozdělení a jsou opakem špičatého rozdělení. [27]

Variační koeficient určuje variabilitu výběrového souboru. Oproti směrodatné odchylce je ovšem možné porovnávat variabilitu více proměnných. [27]

$$V_x = \frac{s}{x} \cdot 100$$

Rozpětí naměřených hodnot je určena jako rozdíl maximální a minimální naměřená hodnota výběrového souboru. [27]

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

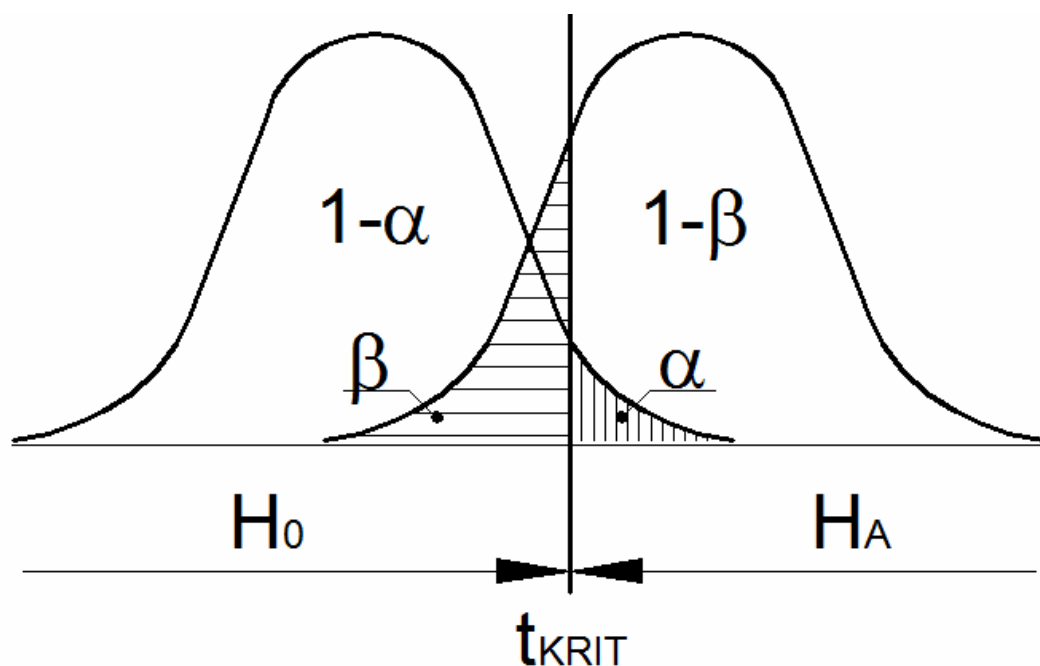
7.3 Testování hypotéz

Statistické hypotézy jsou nástrojem umožňujícím verifikaci domněnek o vlastnostech vyhodnocovaných dat. Testování hypotéz je bráno jako rozhodovací proces. Statistické hypotézy jsou rozdělovány na neparametrické a parametrické. Parametrické jsou dále děleny na parametrické o parametrech jedné populace a vícepopulační. [27]

U parametrických statistických hypotéz je sledováno, zda se pozorované znaky liší tak moc, že je nepravděpodobné, že byly vzaty z téhož základního souboru. [27]

Postup testování hypotéz [27]:

- 1) Stanovení nulové hypotézy H_0 a hypotézy alternativní H_A dle povahy sledovaného parametru
- 2) Volba hladiny významnosti $\alpha \Rightarrow$ kritická hodnota
- 3) Výpočet testovacího kritéria
- 4) Zamítnutí / nezamítnutí nulové hypotézy H_0



Obr. 24 Vztah mezi chybou I. druhu α a chybou II. druhu β

Tab. 6 Vztah mezi chybou I. druhu α a chybou II. druhu β [27]

	Nezamítám H_0	Zamítám H_0
„Platí“ H_0	$1-\alpha$ – spolehlivost	α – chyba I. druhu
„Platí“ H_A	β – chyba II. druhu	$1-\beta$ – síla metody

7.3.1 ANOVA

Metodika ANOVA (ANalysis Of VAriance) umožňuje posoudit významnost individuálních vstupů. Jednocestná ANOVA testuje nulovou hypotézu, že jednotlivé výběrové soubory pocházejí ze stejného základního rozdělení, tj. zda se bodové odhady aritmetického průměru liší nevýznamně. [27]

Pokud by byly testovány pouze dva individuální vstupy, je metodikou ANOVA dosaženo stejných výsledků, jako při použití t testu. Pro aplikaci jednocestné metodiky ANOVA nesmí data jednotlivých výběrových souborů obsahovat hrubé chyby a musí být splněna podmínka normálního rozdělení. Pokud není splněna podmínka, že naměřená data pocházejí z normálního rozdělení, lze data upravit pomocí transformace. Jako třetí pak musí být splněna podmínka o rovnosti rozptylů. [27]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍL PRÁCE

Cílem práce je připravit vzorky, které budou následně podrobeny vlivu elektrického napětí. Vzhledem k iniciátorům používaným při přípravě isotaktického polybutenu – 1 lze předpokládat vyšší citlivost na vnější elektrické pole. Materiály, které budou připraveny pro měření, jsou:

- PB 0110M – homopolymer
- PB 0300M – homopolymer
- PB 0400M – homopolymer
- PB 8640M – náhodný kopolymer butenu – 1 s nízkým podílem ethylenových skupin

Z každého materiálu budou připraveny tři vzorky. První, referenční, jenž nebude vystaven vlivu elektrického napětí. Další budou vystaveny napětí 500V, a 1000V po dobu pěti minut.

U všech vzorků bude stanovena a následně vyhodnocena pomocí rentgenové difrakce rychlost přechodu fáze II na fázi I, podíl krystalické fáze, velikost krystalitů dle Scherrerovy rovnice. V celé praktické části této diplomové práce bude množství fáze I a fáze II stanovováno pouze z krystalické fáze. Z tohoto důvodu může nabývat množství fáze I například 90% při 60% krystalického podílu (tj. po přepočtu získáváme, že množství fáze I pro daný vzorek a čas by bylo $0,9 \cdot 0,6 = 0,54 \Rightarrow 54\%$ celkového objemu).

Výsledky dosažené u vzorků vystavených vlivu elektrického napětí budou posléze porovnány s referenčními vzorky.

9 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Materiály sloužící pro výrobu vzorků pocházejí od firmy LyondellBasell (Nizozemí). Z nabízeného portfolia byly vybrány čtyři, tři homopolymery, jeden kopolymer:

- PB 0110M – homopolymer
- PB 0300M – homopolymer
- PB 0400M – homopolymer
- PB 8640M – náhodný kopolymer butenu – 1 s nízkým podílem ethylenových skupin

Tyto byly dodány ve formě granulátu. Po vylisování byly vystaveny elektrickému napětí a následně byl měřen přechod nestabilní fáze II na stabilní fázi I.

9.1 Materiálové listy

9.1.1 PB 0110M

PB 0110M je částečně krystalický homopolymer. Uplatňuje se v oblastech, kde je požadována odolnost vůči tečení, vzniku trhlin a při použití za zvýšených teplot. PB 0110M je vysoce kompatibilní s polypropylenem, čímž zlepšuje jeho vlastnosti za zvýšených teplot. Kompatibilita je dána obdobnou molekulovou strukturou. [32]

Tab. 7 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0110M [32]

Fyzikální, mechanická vlastnost	Metoda	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,914	g / cm ³
Index toku taveniny			
190°C / 2,16kg	ISO 1133	0,4	g / 10min
190°C / 10kg	ISO 1133	12	g / 10min
Mez pevnosti v tahu	ISO 8986 – 2	35	MPa

Fyzikální, mechanická vlastnost	Metoda	Hodnota	Jednotka
Napětí na mezi kluzu	ISO 8986 – 2	19,5	MPa
Ohybový modul	ISO 178	450	MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 8986 – 2	300	%
Teplota tání	DSC	128	°C
Teplota tání (fáze II)	DSC	117	°C

9.1.2 PB 0300M

PB 0300M je částečně krystalický homopolymer s obdobnou základní charakteristikou jako PB 0110M (odolnost, kompatibilita). Při srovnání vlastností s PB 0110M je podstatnou odlišností vyšší hodnota u indexu toku taveniny. Tato odlišnost je způsobena kratšími řetězci vůči PB 0110M. [33]

Tab. 8 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0300M [33]

Fyzikální, mechanická vlastnost	Metoda	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,915	g / cm ³
Index toku taveniny			
190°C / 2,16kg	ISO 1133	4	g / 10min
190°C / 10kg	ISO 1133	70	g / 10min
Mez pevnosti v tahu	ISO 8986 – 2	35	MPa
Napětí na mezi kluzu	ISO 8986 – 2	19,5	MPa
Ohybový modul	ISO 178	450	MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 8986 – 2	300	%
Teplota tání	DSC	127	°C
Teplota tání (fáze II)	DSC	116	°C

9.1.3 PB 0400M

Tento semi – krystalický polymer je odolný proti tečení, vzniku trhlin, i za zvýšených teplot. Vysoký index toku taveniny (15 g/10min) vůči PB 0110M (0,4 g/10min) a PB 0300M (4 g/10min) je způsoben krátkou délkou řetězců. PB 0400M má vůči PB 0110M a PB 0300M nižší mez pevnosti v tahu. [34]

Tab. 9 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0400M [34]

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

9.1.4 PB 8640M

PB 8640M je náhodný kopolymer butenu – 1 s nízkým podílem ethylenových skupin. Může vytvářet směsi s homopolymerem nebo kopolymerem PE. Zde vytváří samostatnou rozptýlenou fázi. [35]

Tab. 10 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 8640M [35]

Fyzikální, mechanická vlastnost	Metoda	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,906	g / cm ³
Index toku taveniny			
190°C / 2,16kg	ISO 1133	1	g / 10min
190°C / 10kg	ISO 1133	28	g / 10min
Mez pevnosti v tahu	ISO 8986 – 2	30	MPa
Ohybový modul	ISO 178	250	MPa
Prodloužení při přetržení	ISO 8986 – 2	300	%
Teplota tání	DSC	113	°C
Teplota tání (fáze II)	DSC	97	°C

9.2 Příprava vzorků

9.2.1 Ruční lis

Materiál ve formě granulátu byl navážen na laboratorních vahách. Potřebná navážka vypočtena dle objemu rámečku použitého při lisování. Tloušťka rámečku činila 1mm. Vypočtená hodnota byla zvětšena o přetok. Lisování probíhalo na ručním lisu při teplotě 180 °C po dobu 5 minut.

Lisovací desky byly před lisováním předehřáté, aby byl minimalizován pokles teploty vlivem granulátu. Pro zamezení případného znečištění vzorků byla vložena na obě strany folie z PET. Tato zároveň usnadňuje následné čištění lisovacích desek.

9.2.2 Hydraulický lis

Po uplynutí lisovací doby byla forma přenesena do hydraulického lisu. Zde probíhalo chlazení po dobu pěti minut. Po ochlazení byly z vylisované destičky vyříznuty vzorky.

9.2.3 Elektrometr Keithley 6517A a přípravek 8009

Vzorky byly vystaveny elektrickému napětí (500V, 1000V) v přístroji Keithley 6517A a přípravku 8009 (Cleveland, Ohio), jenž slouží pro měření rezistivity, po dobu pěti minut. Z vylisované desky byl také odebrán referenční vzorek, který nebyl podroben působení elektrického napětí. Aby nedošlo k průrazu napětí a možnému poškození měřicího přístroje, byla zvolena tloušťka vzorků 1mm. Jelikož je elektrometr umístěn v jiné budově, vznikla prodleva (1h 15min) mezi zchlazením vzorku a vystavením elektrickému napětí.

Parametry elektrometru:

Maximální napětí:	1000 V
Maximální proud:	0,1 A
Přesnost:	$\pm(0,15\% \text{ nastavení} + 100\text{mV})$
Tloušťka vzorku:	max. 3,2 mm

Plocha

Min. průměr kruhu:	63,5 mm
Max. strana čtverce:	101 mm

10 VYHODNOCENÍ DAT

U vzorků vystavených elektrickému napětí byla měřena jejich tloušťka a následně se metodikou ANOVA testovala hypotéza o rovnosti průměrů.

U všech vzorků byl měřen přechod nestabilní fáze II na stabilní fázi I pomocí rentgenové difrakce.

10.1 Měření a vyhodnocení tloušťky vzorků

Pro měření tloušťky vzorků byl použit pasometr firmy Mitutoyo (Japonsko).

Rozsah: 0 – 25 mm

Rozlišitelnost: 0,001 mm

10.1.1 Naměřená data

Tloušťka byla měřena pouze u vzorků, jenž byly vystaveny elektrickému napětí. U každého z nich bylo provedeno třicet měření.

Tab. 11 Tloušťka vzorků podrobených vlivu elektrického pole

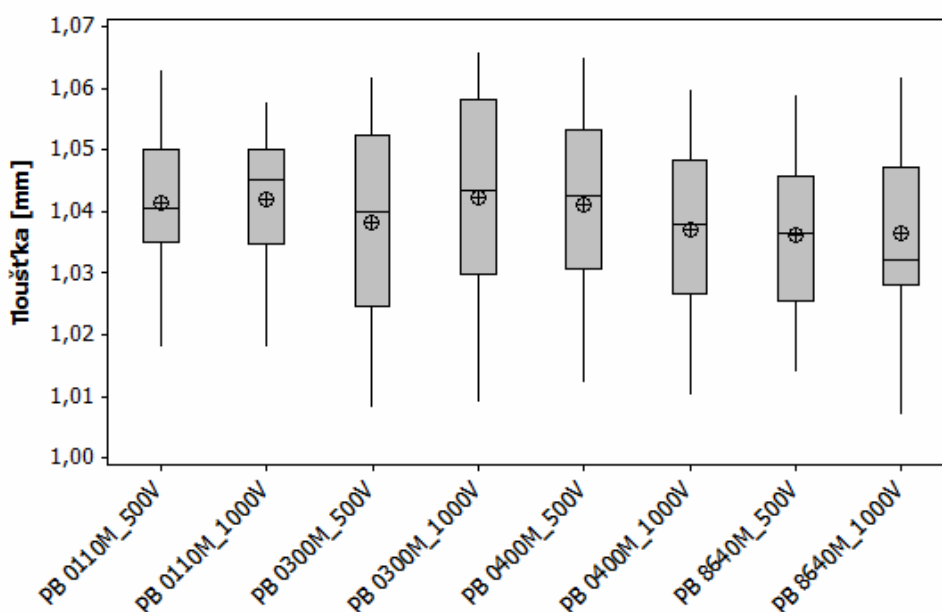
n	PB 0110M		PB 0300M		PB 0400M		PB 8640M	
	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V
1	1,061	1,031	1,042	1,044	1,054	1,039	1,021	1,029
2	1,063	1,025	1,034	1,053	1,044	1,034	1,037	1,032
3	1,052	1,018	1,035	1,012	1,036	1,041	1,04	1,048
4	1,06	1,036	1,057	1,019	1,049	1,036	1,027	1,046
5	1,051	1,035	1,053	1,057	1,04	1,048	1,028	1,058
6	1,047	1,035	1,046	1,063	1,033	1,045	1,014	1,047
7	1,055	1,032	1,05	1,059	1,022	1,053	1,023	1,049
8	1,05	1,036	1,058	1,064	1,042	1,056	1,036	1,062

9	1,039	1,047	1,062	1,06	1,041	1,057	1,059	1,055
10	1,041	1,046	1,057	1,066	1,058	1,045	1,048	1,033
11	1,035	1,046	1,043	1,065	1,062	1,06	1,041	1,032
12	1,021	1,058	1,028	1,052	1,057	1,051	1,034	1,022
13	1,018	1,054	1,022	1,059	1,045	1,027	1,043	1,032
14	1,022	1,05	1,023	1,058	1,043	1,012	1,045	1,016
15	1,025	1,052	1,014	1,048	1,021	1,022	1,032	1,007
16	1,022	1,045	1,008	1,043	1,016	1,03	1,016	1,015
17	1,031	1,05	1,026	1,026	1,022	1,035	1,043	1,016
18	1,035	1,056	1,053	1,021	1,021	1,015	1,056	1,028
19	1,04	1,055	1,038	1,022	1,012	1,01	1,052	1,032
20	1,042	1,046	1,05	1,019	1,031	1,016	1,055	1,029
21	1,047	1,032	1,051	1,009	1,04	1,015	1,038	1,048
22	1,04	1,041	1,052	1,031	1,05	1,029	1,039	1,056
23	1,039	1,037	1,059	1,036	1,052	1,026	1,03	1,046
24	1,037	1,02	1,044	1,042	1,054	1,046	1,026	1,029
25	1,039	1,034	1,031	1,048	1,053	1,049	1,02	1,031
26	1,039	1,042	1,027	1,044	1,065	1,037	1,014	1,046
27	1,05	1,05	1,018	1,039	1,054	1,047	1,024	1,046
28	1,049	1,052	1,022	1,037	1,05	1,046	1,036	1,027
29	1,042	1,049	1,025	1,034	1,039	1,032	1,05	1,045
30	1,047	1,045	1,018	1,036	1,03	1,05	1,057	1,028

10.1.2 Krabicový diagram

V naměřených datech se, na základě krabicového diagramu pro všechna měření, nenacházejí podezřelé hodnoty.

Bodový odhad aritmetického průměru se vůči mediánu nejvíce liší u vzorků PB 0110M_500V a PB 8640M_1000V. Což může společně s polohou mediánu v interkvartilovém rozpětí indikovat šikmější nebo špičatější (plošší) rozdělení jednotlivého výběrového souboru. Celkově však u dat není na základě krabicového diagramu pozorováno zešikmení nebo špičatější (plošší) rozdělení.



Obr. 25 Krabicové diagramy naměřených hodnot tloušťky pro vzorky vystavené vlivu elektrického pole

10.1.3 Popisná statistika

Bodový odhad aritmetického průměru se pohybuje v rozsahu od 1,0361mm (PB 8640M_500V) do 1,0422mm (PB 0300M_1000V). Mediány se v jednotlivých měřeních liší vůči bodovým odhadům aritmetického průměru maximálně v řádech tisícín milimetru.

U většiny měřených vzorků byla vypočtena mírná negativní šikmost. Naměřená data vykazují plošší rozložení dat než je normální. Ze směrodatné odchylky a variačního koeficientu usuzují na obdobnou variabilitu naměřených dat.

Tab. 12 Výsledky základní popisné statistiky

n	PB 0110M		PB 0300M		PB 0400M		PB 8640M	
	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V
\bar{x}	1,0413	1,0418	1,0382	1,0422	1,0412	1,0370	1,0361	1,0363
s	0,0119	0,0105	0,0155	0,0168	0,0143	0,0143	0,0132	0,0140
a	-0,22	-0,56	-0,18	-0,35	-0,41	-0,37	0,02	-0,09
b	-0,38	-0,34	-1,23	-0,93	-0,72	-0,88	-0,91	-0,71
\tilde{x}	1,0405	1,0450	1,0400	1,0435	1,0425	1,0380	1,0365	1,0320
$Q1$	1,0350	1,0348	1,0245	1,0297	1,0308	1,0267	1,0255	1,0280
$Q3$	1,0500	1,0500	1,0522	1,0583	1,0533	1,0482	1,0458	1,0473
V_x	1,14	1,01	1,50	1,61	1,37	1,38	1,27	1,35
IQR	0,0150	0,0152	0,0277	0,0285	0,0225	0,0215	0,0203	0,0192
R	0,045	0,040	0,054	0,057	0,053	0,050	0,045	0,055
x_{\min}	1,018	1,018	1,008	1,009	1,012	1,010	1,014	1,007
x_{\max}	1,063	1,058	1,062	1,066	1,065	1,060	1,059	1,062

10.1.4 Test normálního rozdělení

K testování normálního rozdělení byl použit Anderson – Darlingův test. Nulová hypotéza (H_0) předpokládá, že data pocházejí z normálního rozdělení. Oproti tomu hypotéza alternativní (H_A) předpokládá, že data pocházejí z jiného než normálního rozdělení. Možnost omylu (α) byla volena 5%.

Test: Anderson – Darling

$$H_0: x_i \in N(\mu, \sigma^2)$$

H_A : Non

α : 5%

Tab. 13 Výsledky testu normálního rozdělení

	PB 0110M		PB 0300M		PB 0400M		PB 8640M	
	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V
<i>p</i>	0,346	0,203	0,112	0,292	0,241	0,267	0,868	0,068

S pravděpodobností $1 - \alpha = 95\%$ za použití Anderson – Darlingova testu nezamítám nulovou hypotézu, že data pocházejí z $N(\mu; \sigma^2)$, na základě $n_1 = n_2 = \dots = n_7 = n_8 = 30$.

10.1.5 Grubbsův test

K testování extrémních odchylek byl použit Grubbsův test. Nulová hypotéza (H_0) předpokládá, že data vznikla díky náhodě. Oproti tomu hypotéza alternativní (H_A) předpokládá, že data nevznikla náhodně (jedná se o hrubou chybu). Možnost omylu (α) byla volena 5%. Pro výpočet testovacího kritéria pro nejmenší hodnotu byl použit vztah:

$$T_1 = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{s}$$

Obdobně pak pro nejvyšší hodnotu:

$$T_n = \frac{x_{\max} - \bar{x}}{s}$$

Kritická hodnota (T_{kr}) je stanovována na základě možnosti omylu (α) a počtu měření (n).

H_0 : Náhodně (není hrubá chyba)

H_A : Non

α : 5%

T_{kr} : 2,791

n : 30

Tab. 14 Výsledky Grubbsova testu odlehlých hodnot

n	PB 0110M		PB 0300M		PB 0400M		PB 8640M	
	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V	500V	1000V
T ₁	1,958	2,267	1,948	1,976	2,042	1,888	1,674	2,093
T _n	1,824	1,543	1,535	1,417	1,664	1,608	1,735	1,836

S pravděpodobností $1 - \alpha = 95\%$ nezamítám nulovou hypotézu, že data vznikla náhodně, pro $n_1 = n_2 = \dots = n_7 = n_8 = 30$ ($T_1 < T_{kr}$; $T_n < T_{kr}$).

10.1.6 ANOVA

Pro aplikaci metodiky ANOVA musí být splněna podmínka o rovnosti rozptylů všech výběrových souborů (H_0).

Oproti tomu hypotéza alternativní (H_A) předpokládá, že neexistuje rovnost rozptylů. Možnost omylu (α) byla volena 5%. V případě nezamítnutí nulové hypotézy musí výsledná hodnota p být větší než možnost omylu.

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \sigma_5^2 = \sigma_6^2 = \sigma_7^2 = \sigma_8^2$$

$$H_A: \text{Non}$$

$$\alpha: 5\%$$

$$p = 0,314$$

S pravděpodobností $1 - \alpha = 95\%$ nezamítám hypotézu o rovnosti rozptylů na základě $n_1 = n_2 = \dots = n_7 = n_8 = 30$ ($p(0,314) > \alpha(0,050)$).

Jelikož nebyla zamítnuta hypotéza o rovnosti rozptylů, lze aplikovat metodiku ANOVA (jednocestná). Nulová hypotéza (H_0) zde předpokládá, že μ jednotlivých výběrů pochází ze stejného základníhosouboru.

Hypotéza alternativní (H_A) pak říká, že tomu tak není. Možnost omylu (α) byla volena 5%. V případě nezamítnutí nulové hypotézy musí výsledná hodnota p být větší než možnost omylu.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5 = \mu_6 = \mu_7 = \mu_8$$

$$H_A: \text{Non}$$

$$\alpha: 5\%$$

$$p = 0,392$$

S pravděpodobností $1 - \alpha = 95\%$ a danou chybou $\alpha = 5\%$, na základě 30 měření v každém výběrovém souboru, nezamítám hypotézu o rovnosti průměrů.

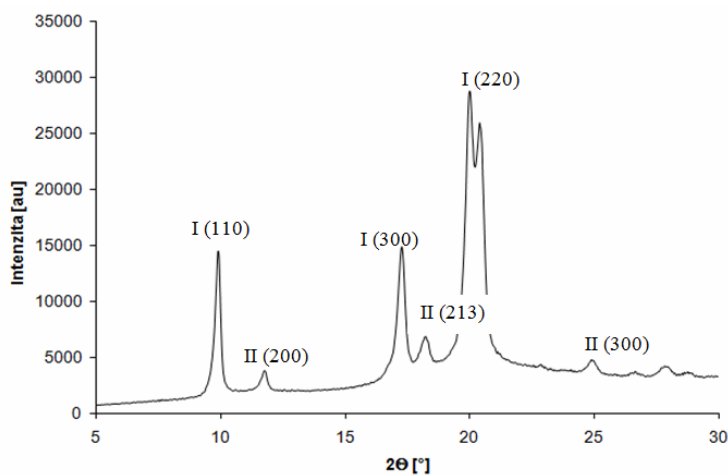
10.2 RTG měření

Rentgenový difraktometr je přístroj sloužící k charakterizaci vlastností měřeného materiálu. RTG měřením lze stanovit například množství krystalické fáze, strukturu materiálu, poměr jednotlivých krystalografických fází.

Rentgenovým difraktometrem je možné analyzovat pevné i práškové vzorky.

Pro měření přechodu fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu – 1 byl použit přístroj X'Pert PRO od firmy PANalytical (Nizozemí). Přístroj je osazen rentgenkou $\text{CuK}\alpha$, Ni filtrem a rychlým lineárně pozičně citlivým detektorem X'Celerator. Při měření byla použita Bragg – Brentanova konfigurace, napětí 40 kV, proud 30 mA.

Měření bylo provedeno v rozsahu $2\Theta = 5^\circ - 30^\circ$. Značení peaků bylo voleno s ohledem na fázi, kterou reprezentují (I = fáze 1; II = fáze 2), doplněnou o Millerovy indexy, jež označují jednotlivé krystalografické roviny.



Obr. 26 Difrakční záznam iPB – 1 (PB 0110M_1000V)

11 METODIKA VYHODNOCENÍ

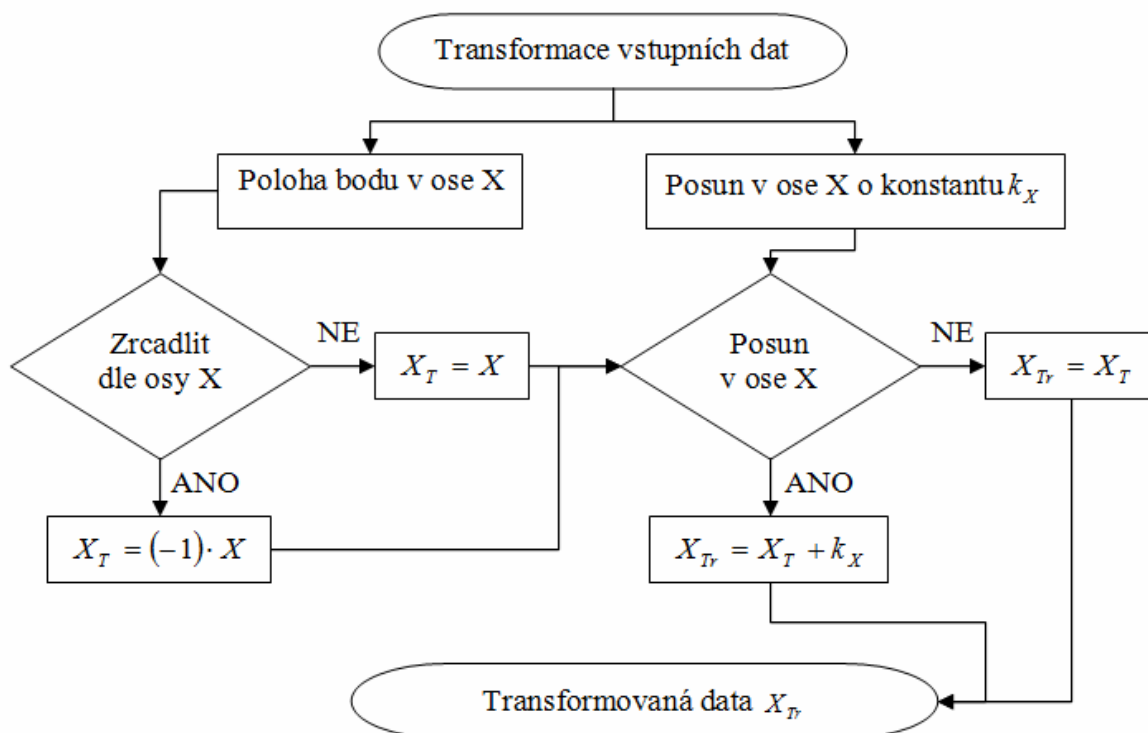
Pro vyhodnocování naměřených dat byl vytvořen výpočet v programu Microsoft Office Excel. Před počátkem vyhodnocování byla data přeuložena do formátu ASC. Tato přípona umožňuje údaje načíst a dále zpracovávat.

Ve všech výpočtech v programu Microsoft Office Excel je užitá čárka jako znak desetinných míst. Přesto je možné naměřená data vkládat i s desetinnou tečkou. Aby byl výpočet ihned použitelný pro uživatele, nejsou ve výpočtech umožněny iterace. Kalendářní systém je používán 1900 (výchozí nastavení).

11.1 Úvodní nastavení

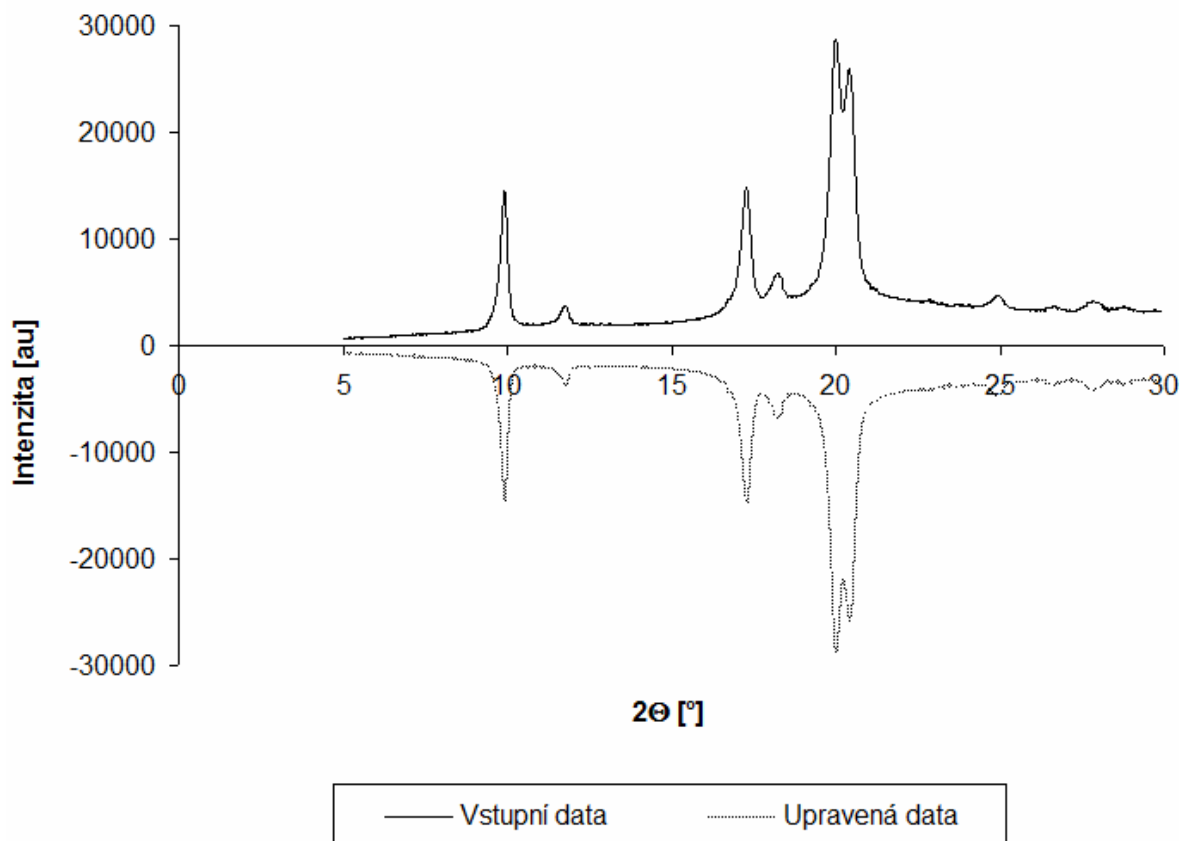
Ihned po vložení dat je provedena kontrola, zda celkový počet hodnot je menší než maximální možný počet dat. V případě, že soubor obsahuje více údajů než je nejvyšší možné kvantum dat, lze listy výpočtu manuálně rozšířit.

Vložená data je možné dále transformovat (posouvat, zrcadlit kolem os).



Obr. 27 Diagram transformace vstupních dat

Obdobně jako souřadnice bodů X jsou transformovány souřadnice bodů Y. Z diagramu je dále patrné, že prvním krokem transformace je zrcadlení kolem vybrané osy. Data jsou až následně posunuta o požadovanou hodnotu.

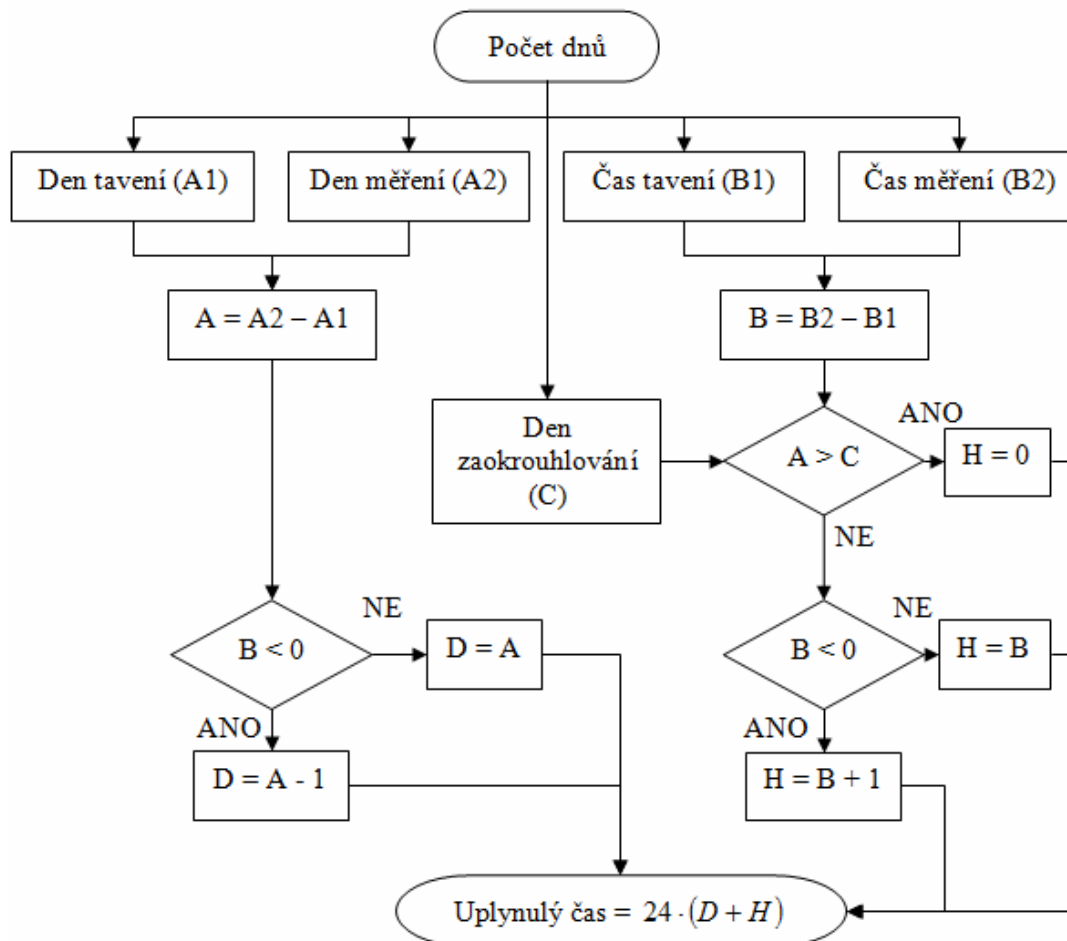


Obr. 28 Transformace vstupních dat (zrcadlení dle osy X) (PB 0110M _ 1000V)

Na úvodním listu jsou dále k dispozici buňky, do kterých lze zadat tyto informace:

- Název vzorku
- Datum tavení
- Čas tavení
- Datum měření
- Čas měření
- Popisky grafů (osa X; osa Y)

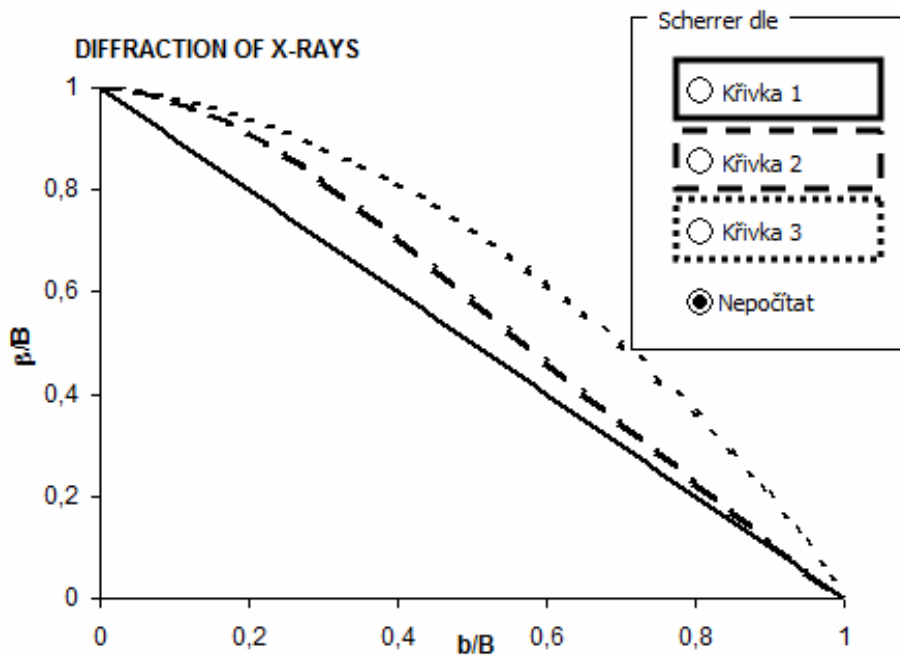
Z těchto parametrů je vypočten uplynulý čas mezi tavením a měřením. V případě dlouhodobějšího měření je taktéž umožněno zadat den, od kterého bude uplynulá doba zaokrouhlována na násobky dnů. Popisky grafů pak slouží pro popis os grafů v dokumentu.



Obr. 29 Diagram výpočtu uplynulého času

Kromě tohoto lze zadat konstanty pro výpočet velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice. Toto řešení bylo již dříve vytvořeno Ing. Martinou Hřibovou, Ph.D., proto byly potřebné výpočty pouze implementovány a upraveny v požadovaném rozsahu. V pravé horní části grafu se dá vybrat výpočetní křivka. V případě, že velikost krystalitů nemá být určena, je zde možnost nepočítat. Požadovanými parametry jsou:

- šířka standardu
- tvarový součinitel K
- vlnová délka λ



Obr. 30 Volba výpočtové křivky velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice

Pro výpočet velikosti krystalitů, je nutné znát kromě šířky peaku, taktéž šířku standardu. V tomto případě byla jako standard změřena a následně použita kyselina ftalová. Scherrerova rovnice má pak tvar:

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

Pokud by bylo nutné v měření vyhodnotit pouze určitou část, je zde možnost ořezat graf. Požadovanými veličinami pak jsou počátek a konec grafu.

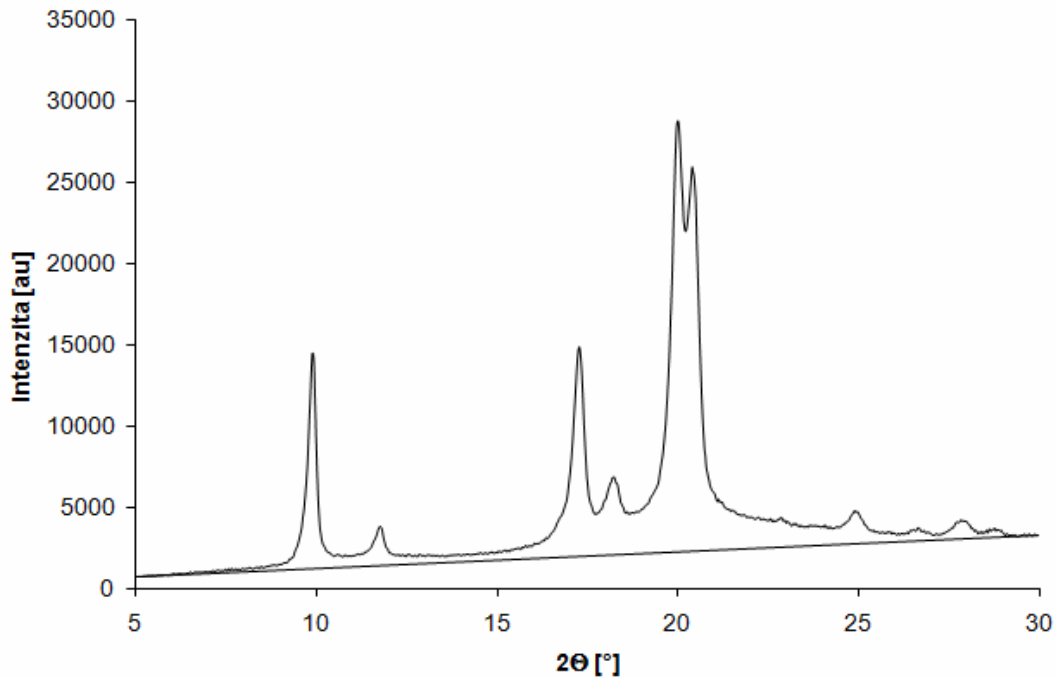
11.2 Odstranění pozadí

Měření vzorku isotaktického polybutenu – 1 probíhalo za přítomnosti vzduchu, tento je pak následně odstraněn přímkou spojující počátek a konec grafu.

Pro odstranění pozadí je možné použít automatický režim, kdy je snaha sérií výpočtů dosáhnout optimální polohy přímky. Druhou možností je zadání manuálního posunutí a natočení přímky. Rovnice přímky má pak tvar:

$$y_{pi} = k \cdot (x_i - x_1) + q$$

V obou případech je výpočet doplněn informací, zda se některé body výpočtu vyskytují pod přímkou či nikoli. Poslední volbou je pozadí neodstraňovat.



Obr. 31 Odstranění pozadí z měření (PB 0110M _ 1000V)

11.2.1 Automatické odstranění pozadí

V prvním kroku je vypočtena základní přímka, kdy je stanoveno posunutí na základě minimální hodnoty v podmnožině naměřených dat a natočení z první a poslední naměřené hodnoty.

$$y_{1pi} = \text{MIN}\langle y_1; y_{29} \rangle + \frac{y_n - y_1}{x_n - x_1} \cdot (x_i - x_1)$$

Po tomto výpočtu je stanoven rozdíl mezi naměřenými a vypočtenými daty.

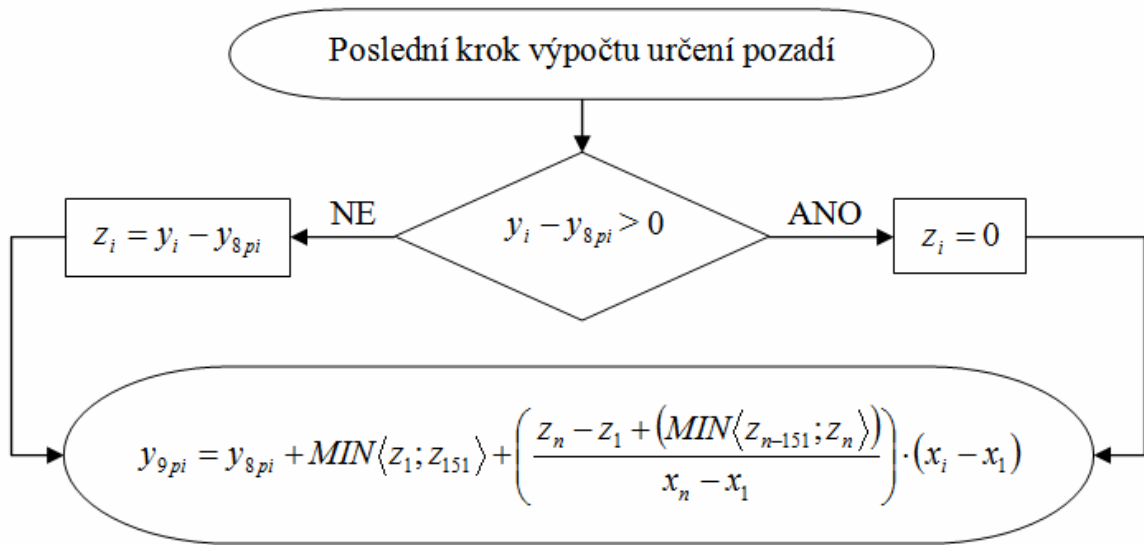
$$z_i = y_i - y_{1pi}$$

Dalšími kroky dochází ke zpřesňování požadovaných hodnot.

$$y_{2pi} = y_{1pi} + \frac{\text{MIN}\langle z_1; z_{151} \rangle}{k} + \left(\frac{z_n - z_1 + \left(\frac{\text{MIN}\langle z_{n-151}; z_n \rangle}{k} \right)}{x_n - x_1} \right) \cdot (x_i - x_1)$$

Po tomto výpočtu dochází opět ke stanovení rozdílu mezi naměřenými (y_i) a vypočtenými (y_{2pi}) daty a opětovnému zpřesnění. Konstanta k je stanovena jednotlivými kroky od 2 (první krok) do 1 (devátý krok).

V posledním kroku výpočtu je rovnice $z_i = y_i - y_{1pi}$ definována tak, aby byly vypsány pouze hodnoty přímky pozadí převyšující naměřená data.



Obr. 32 Diagram výpočtu posledního kroku automatického stanovení pozadí

11.3 Určení amorfní fáze

Dalším krokem k dosažení výsledků je rozdělení dat na krystalickou a amorfní fázi. Toho lze docílit několika rozličnými režimy určení amorfní fáze:

- manuální režim
- poloautomatický režim
- automatický režim
- automatický režim pro iPB
- určit body
- neurčovat amorfní fázi

11.3.1 Manuální režim

Manuálním režimem je docíleno oddělení amorfnní fáze díky jedné až sedmi parabolám (počet použitých parabol lze snadno zvolit). U každé jsou požadovány tyto parametry:

- Počátek – určuje, kde má parabola začínat (osa X)
- Konec – stanovuje konec paraboly (osa X)
- Střed – poloha vrcholu paraboly na ose X
- Zaoblení – společně s ostatními parametry definuje ohnisko paraboly
- Posun v ose y

V dřívějších návrzích obsahoval manuální režim kromě paraboly i definici přímky, vyhodnocováním vzorků však bylo dospěno k poznatku, že parabola je plně postačující k vymezení amorfnní oblasti.

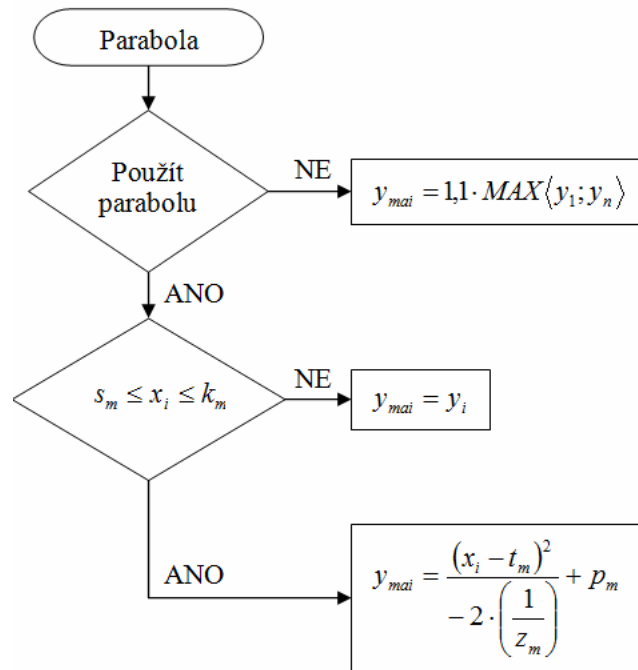
Definované paraboly nemusí nutně zahrnout celou oblast grafu. Neurčené oblasti jsou automaticky definovány jako amorfnní podíl.

Parabola je obecně definována jako množina všech bodů X, jenž jsou stejně vzdáleny od ohniska paraboly F a od řídicí přímky d . Ve výpočtu byla použita parabola, jejíž osa je rovnoběžná s osou Y a má vrcholový tvar rovnice paraboly:

$$(x_i - m)^2 = -2 \cdot p \cdot (y_i - n)$$

Neaktivní parabola je definována jako 1,1 násobek maximální naměřené hodnoty. Volbou paraboly je umožněno vyplnit požadované údaje. Výběr paraboly je libovolný (nemusí být začínáno od první). Každá je specifikována vlastní barvou křivky a pořadovým číslem.

Ze zvolených a definovaných parabol je následně stanovena amorfnní fáze jako jejich minimum. Hodnoty přesahující maximální naměřenou hodnotu jsou považovány za nulové, což umožňuje volbu počtu požadovaných parabol.



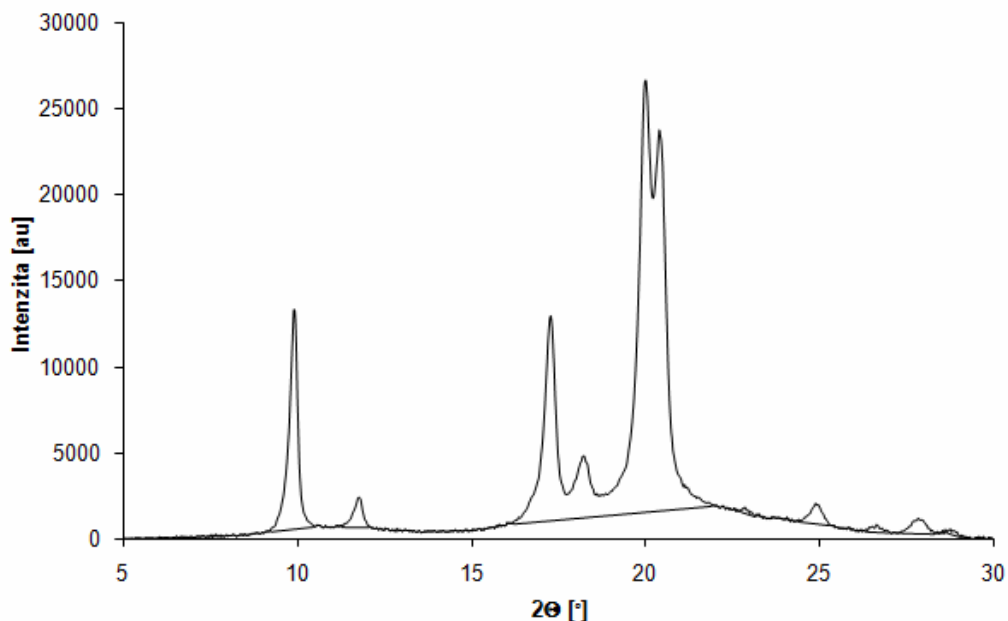
Obr. 33 Diagram výpočtu paraboly

11.3.2 Poloautomatický režim

Tento režim byl dlouhodoběji optimalizován na základě vyhodnocování vzorků, a proto lze v současné době poloautomatickým režimem poměrně snadno docílit separace amorfnní fáze. Při aktivaci poloautomatického režimu je možné definovat tyto položky:

- nastavení křivky 1 – zvyšováním vstupní hodnoty dochází ke zvětšování amorfnní fáze
- nastavení křivky 2 – tímto nastavením dochází naopak při snižování hodnoty k procentuálnímu růstu amorfnní fáze
- T1 – určuje velikost tolerance, kdy má být daný bod zahrnut do amorfnního podílu

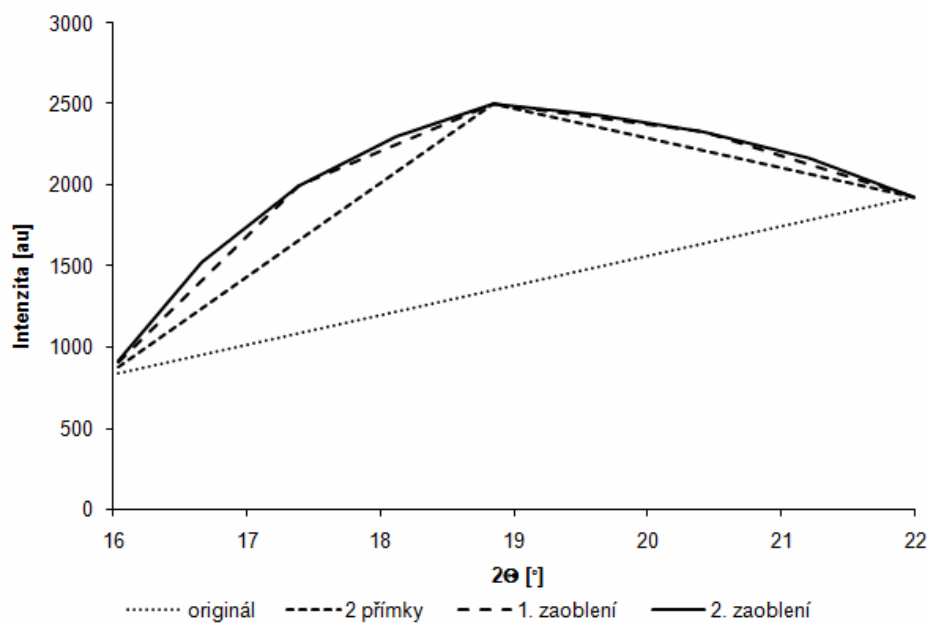
Nastavení křivky 1 a 2 je počítáno na základě odlišných výpočtů a společně s tolerancí definují hrubé rozdělení grafu.



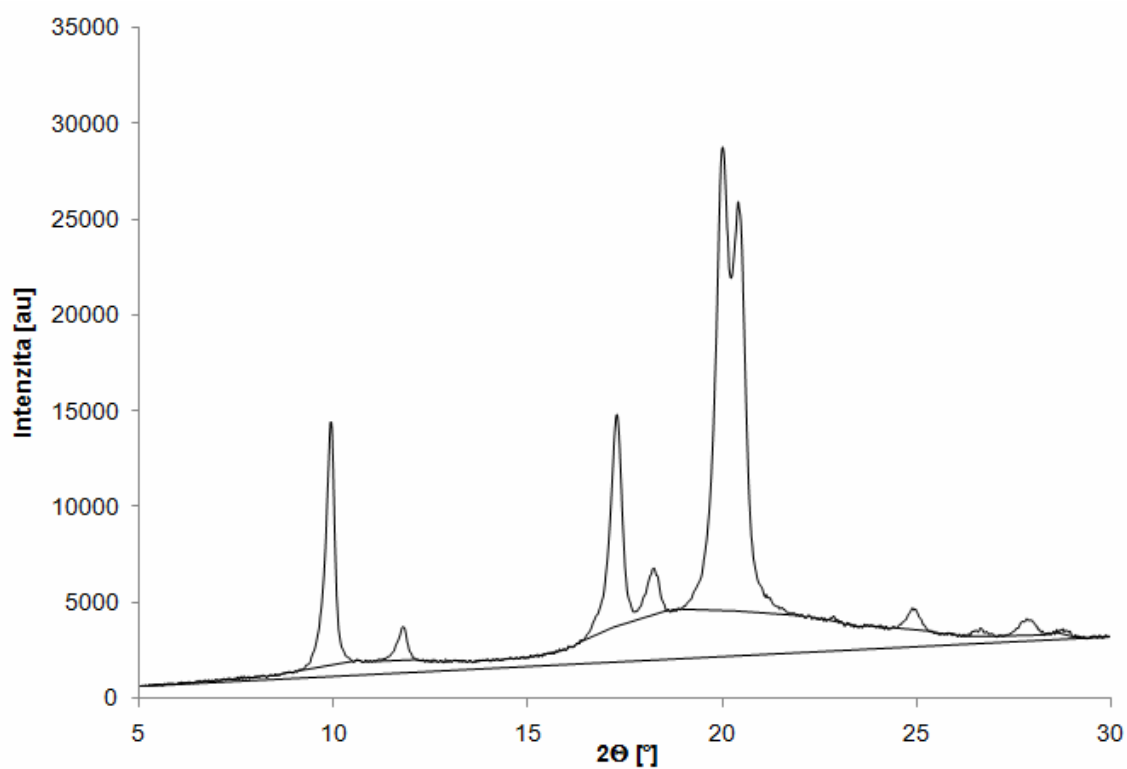
Obr. 34 Oddělení amorfní fáze – základní nastavení (PB 0110M _ 1000V)

Po této operaci se dále určují tyto parametry:

- Minimální šířka – definuje minimální šířku v jednotkách osy X, která bude dále korigována
- Relativní pozice středu – v definované oblasti lze poté určit relativní pozici středu v procentech (0% – levá krajní poloha; 100% – pravá krajní poloha)
- Relativní výška středu – definuje v procentech společně s pozicí středu relativní výšku středu, díky čemuž je možné docílit v dané oblasti zvětšení (kladná hodnota), popřípadě zmenšení amorfní fáze
- 1. zaoblení – umožňuje nově rozdělenou oblast dále rozdělit (pozice je pevně stanovena na 50%) definicí relativní výšky
- 2. zaoblení – obdobně jako u prvního zaoblení dochází k dalšímu dělení v poměru 50% / 50%



Obr. 35 Oddělení amorfni fáze – korekce oblasti

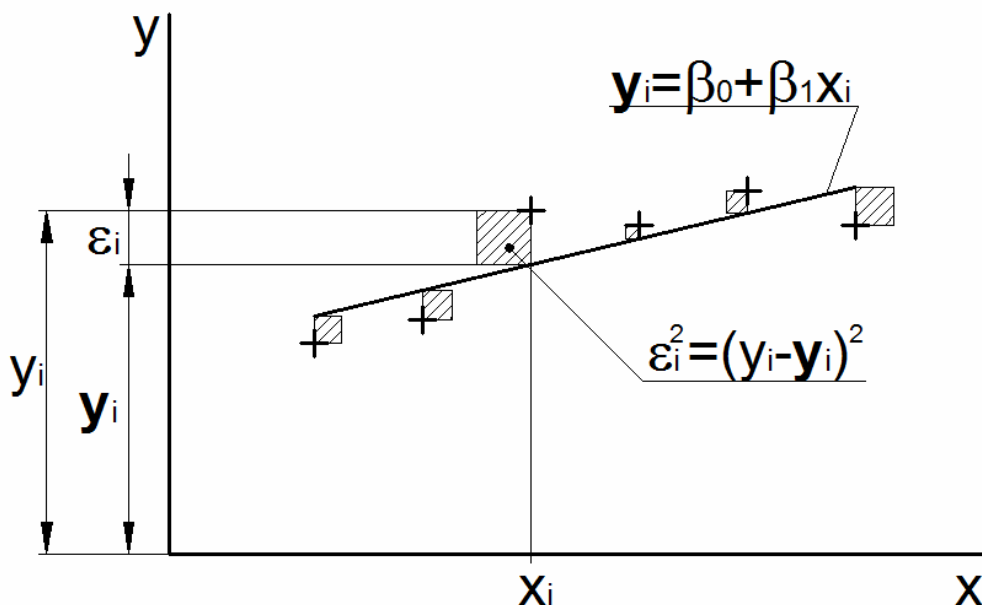


Obr. 36 Oddělení amorfni fáze poloautomatickým režimem (PB 0110M _ 1000V)

11.3.3 Automatický režim / Automatický režim pro iPB

Automatický režim vypočte na základě minimální šířky (jediný definovaný parametr) a vykreslí rozdělení amorfnní fáze. Výpočet je založen na principu přímkové regrese. Automatický režim pro iPB dále optimalizuje výsledek na základě zkušeností získaných při vyhodnocování isotaktického polybutenu – 1.

Přímková regrese je proces proložení naměřených bodů přímkou tak, aby odchylka za použití metody nejmenších čtverců byla minimální.



Obr. 37 Teoretická regresní přímka

Pokud by byl počet všech měření nekonečně veliký a zároveň proveden za nekonečně krátký čas, nabyla by přímková regrese tvaru:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i$$

Pro výpočet minima pak platí:

$$Q = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \rightarrow \text{MIN}$$

Po dosazení do této rovnice dostáváme:

$$Q = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \beta_0 - \beta_1 \cdot x_i)^2 \rightarrow \text{MIN}$$

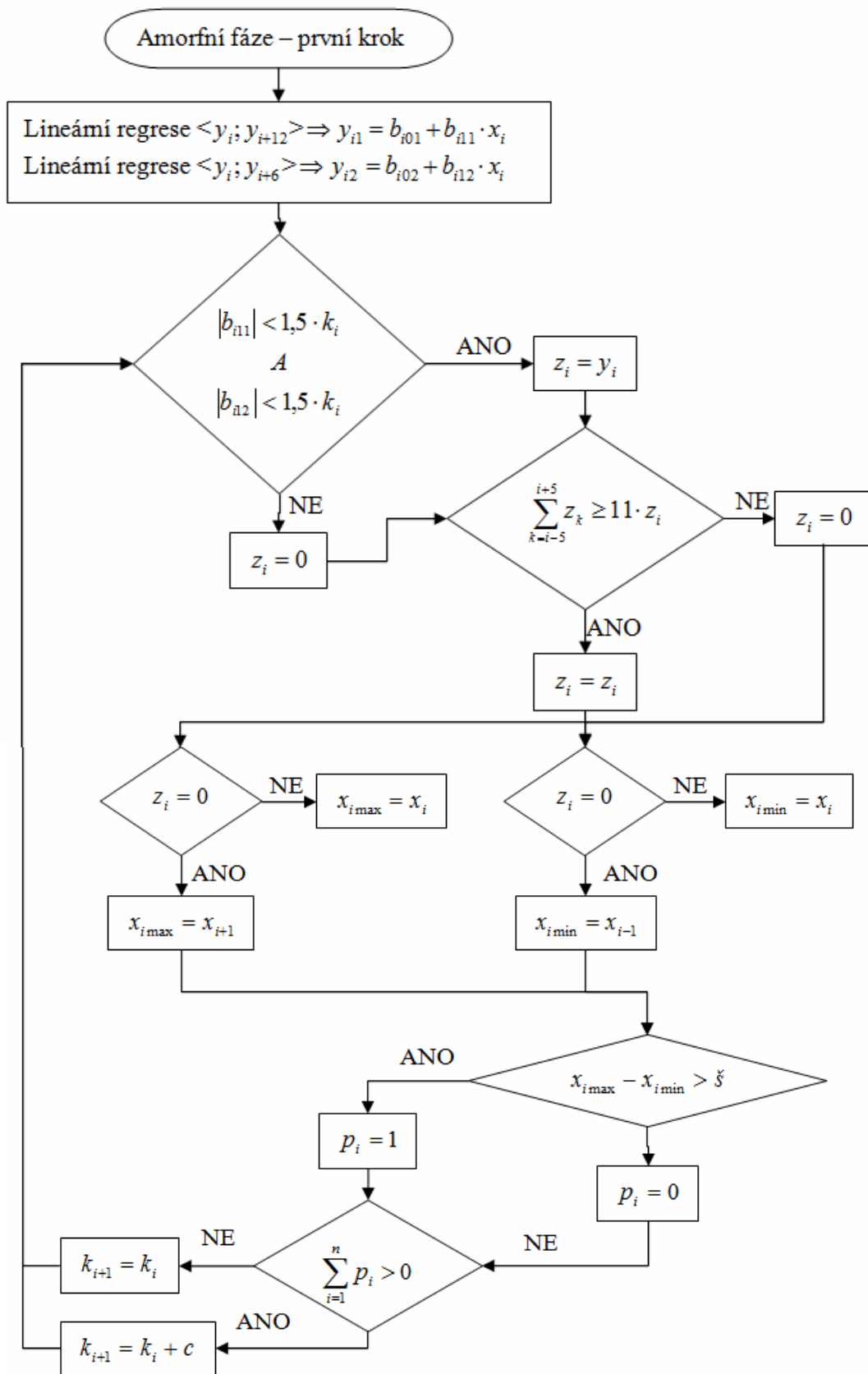
Jelikož podmínku o nekonečně velkém počtu měření za nekonečně krátký čas nelze splnit, přecházejí teoretické regresní parametry v jejich odhady ($\beta_0 \rightarrow b_0; \beta_1 \rightarrow b_1$).

$$Q = \sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 \cdot x_i)^2 \rightarrow MIN$$

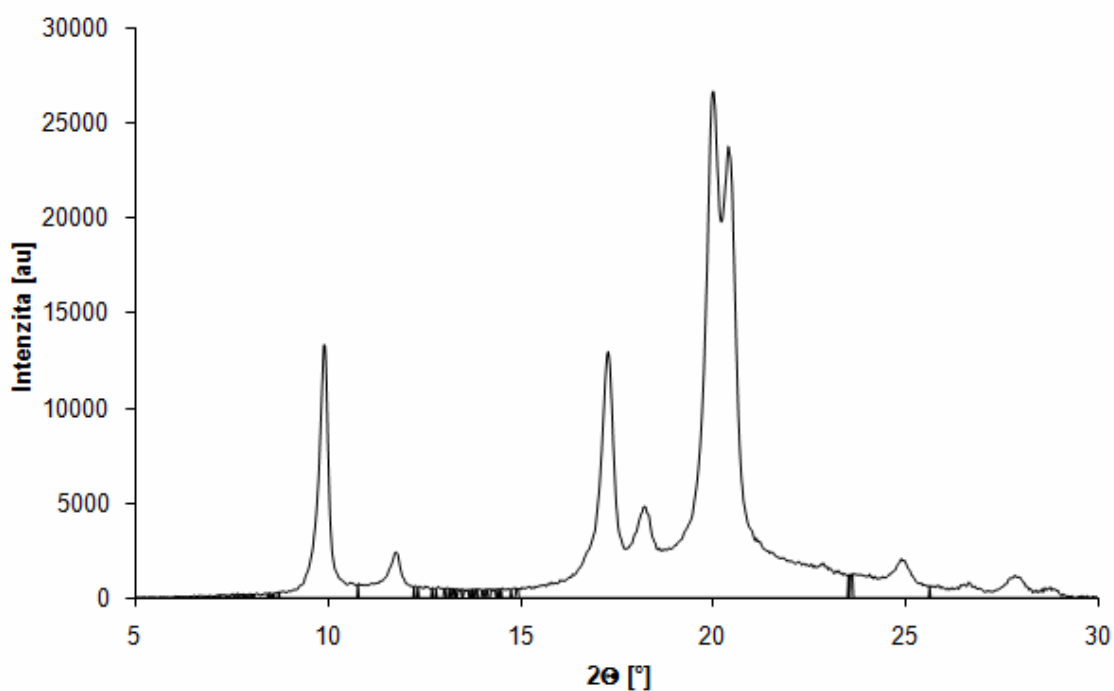
Derivací funkce Q podle regresních parametrů získáváme dvě rovnice o dvou neznámých, ze kterých jsou následně vypočteny odhady regresních parametrů.

$$\frac{\partial Q}{\partial b_0} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n y_i = n \cdot b_0 + b_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

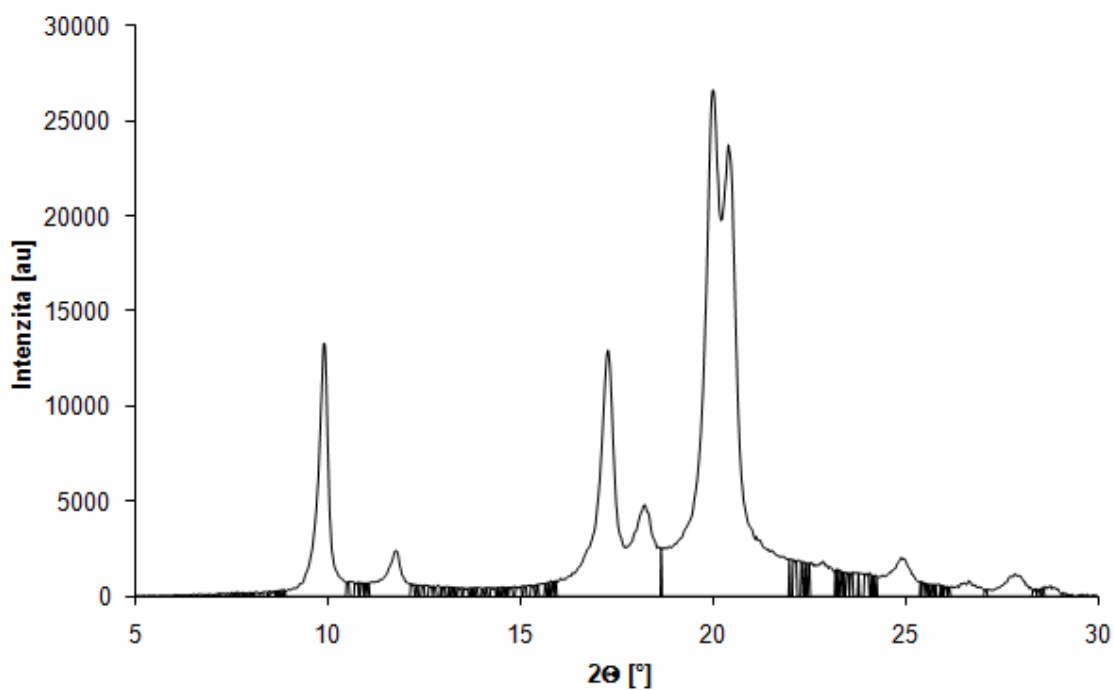
$$\frac{\partial Q}{\partial b_1} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i = b_0 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + b_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2$$



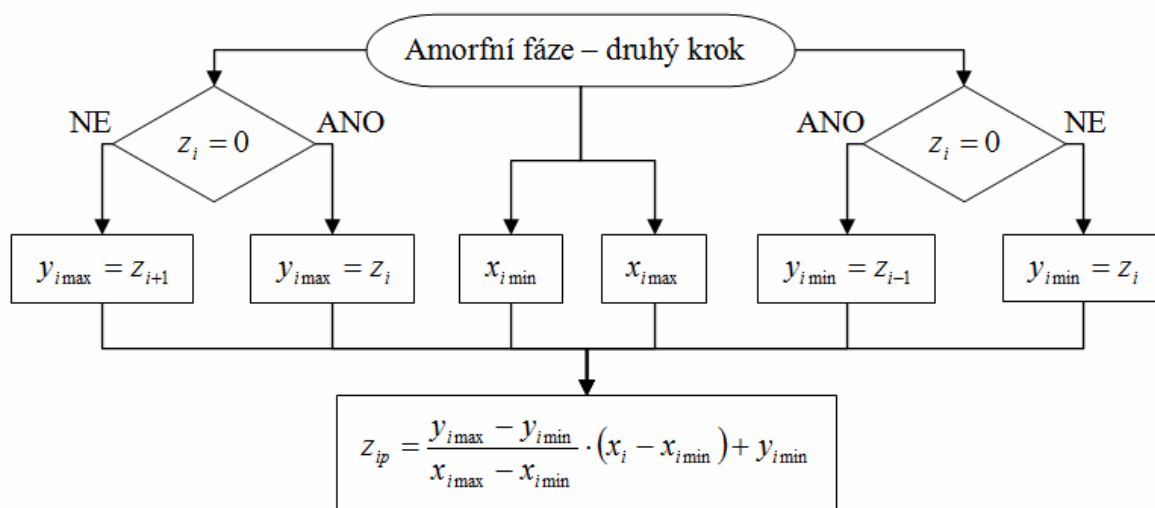
Obr. 38 Diagram výpočtu prvního kroku stanovení amorfní fáze



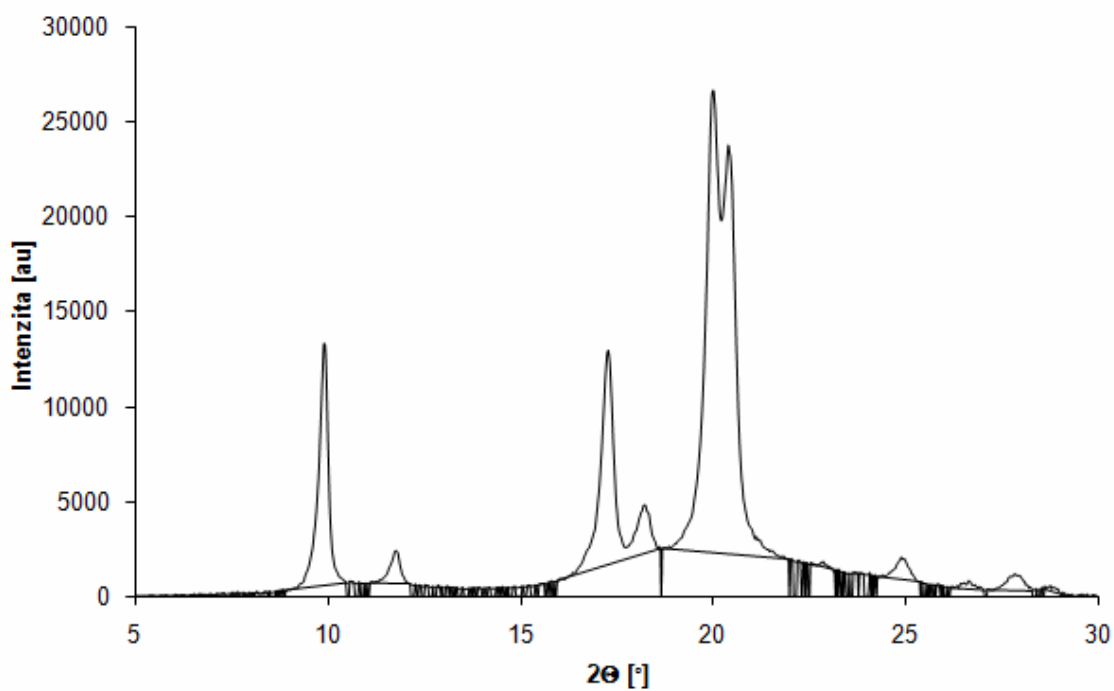
Obr. 39 Určení amorfni fáze – výsledky prvního výpočtu (PB 0110M _ 1000V)



Obr. 40 Určení amorfni fáze – splněn požadavek minimální šířky (PB 0110M _ 1000V)



Obr. 41 Diagram výpočtu druhého kroku stanovení amorfní fáze



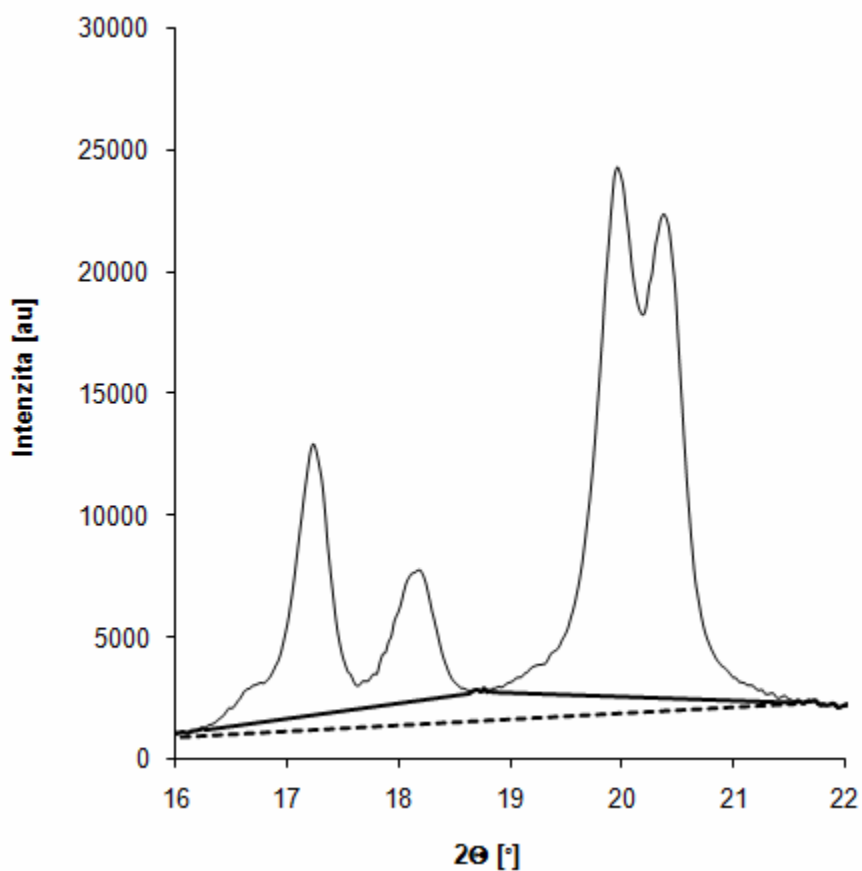
Obr. 42 Určení amorfní fáze – výpočet přímek (PB 0110M _ 1000V)

Třetí krok je dostupný pouze v režimu „Automaticky pro iPB“. V opačném případě výpočet přechází na závěrečný krok. Jelikož se tato část výpočtu skládá z mnoha dílčích částí, je tato nastíněna v podobě tabulky namísto vývojového diagramu. K rychlé orientaci v tabulce je každý krok označen specifickým písmenem.

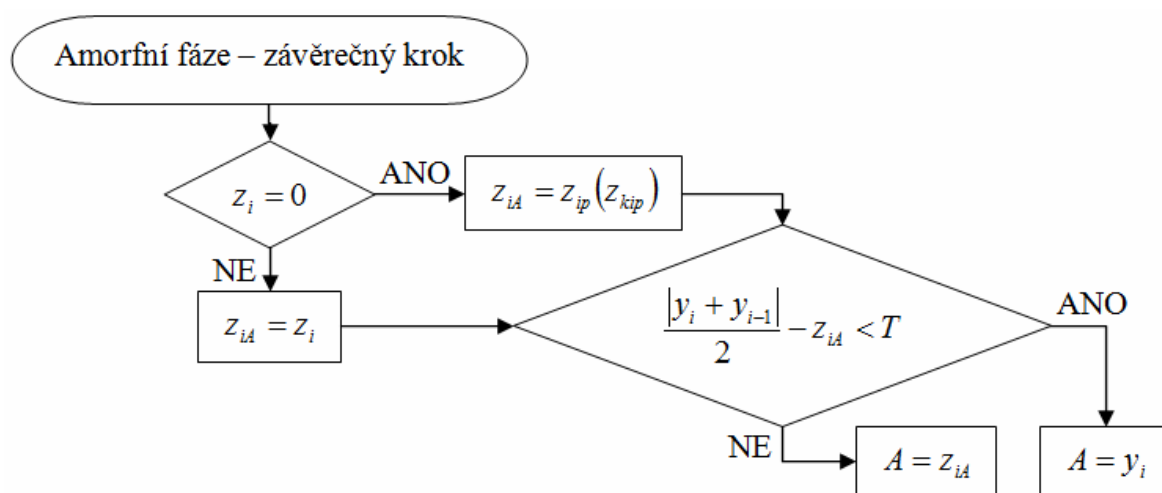
V oblasti $x_i \in (18,6;19,2)$ je stanovena minimální hodnota y (dále označováno jako M). Na základě M je dopočtena příslušná vzdálenost x (značena Q) a okrajové body původní přímky. Minimální hodnota x přímky je značena P a obdobně maximální O . Oblast je rozdělena na dvě přímky. U každé z nich je dále korigován tvar.

Tab. 15 Tabulka výpočtů upřesňující podíl amorfní fáze pro iPB – I

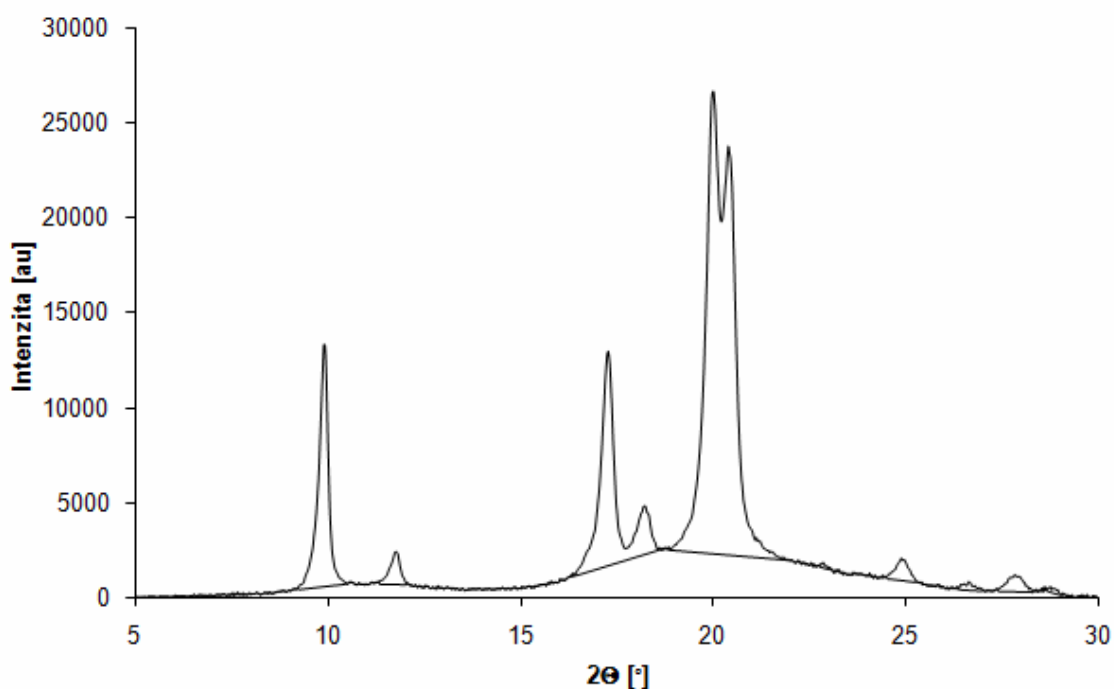
Označení	Rozhodnutí	Ano	NE
R	$x_i < Q$	$\frac{M - y_{i\min}}{Q - x_{i\min}}$	$\frac{y_{i\max} - M}{x_{i\max} - Q}$
S	$x_i < Q$	$R \cdot (x_i - P) + M$	$R \cdot (x_i - Q) + M$
	$Q = 0$	z_{ip}	S
U	$Q > x_i$	$0,7 \cdot (Q - P) + P$	$0,3 \cdot (O - Q) + Q$
V	$Q > U$	P	Q
W	$Q > U$	Q	O
X	$Q > x_i$	$y_{i\min}$	M
Y	$Q > x_i$	M	$y_{i\max}$
Z	$x_i > Y$	$(X - Y) \cdot 0,7 + Y$	$(Y - X) \cdot 0,7 + X$
A	$U > x_i$	$\frac{Z - X}{U - V}$	$\frac{Y - Z}{W - U}$
B	$U > x_i$	$A \cdot (x_i - V) + X$	$A \cdot (x_i - U) + Z$
z_{kip}	$O = 0$	z_{ip}	B



Obr. 43 Určení amorfni fáze – korekce pro iPB (PB 0110M_1000V)



Obr. 44 Diagram výpočtu posledního kroku stanovení amorfni fáze



Obr. 45 Určení amorfní fáze – automatický režim pro iPB (PB 0110M _ 1000V)

11.3.4 Určit body

V tomto režimu jsou do grafu vykresleny lokální minima (snadnější orientace v průběhu grafu) a na základě definovaných parametrů je vykreslována rozdělovací křivka. V tomto režimu je požadováno vyplnit:

- tolerance - určuje velikost tolerance, kdy má být daný bod zahrnut do amorfního podílu
- Souřadnice X a Y – lze definovat až dvacet jedna poloh bodů

U souřadnic je omezení bodů pouze maximálním množstvím (všechny body buňky nemusí být definovány). Dále jsou zde uvedeny souřadnice prvního $[x_1; y_1]$ a posledního $[x_n; y_n]$ bodu grafu.

Lokální minimum je ve výpočtu definováno jako $MIN\langle y_{i-7}; y_{i+7} \rangle$. Na základě zadaných bodů jsou vypočteny spojovací přímky. Na závěr je definována funkce, která říká, že pokud se oblast grafu naměřených hodnot nachází pod rozdělovací přímkou, nebo jsou naměřená data vzdáleny od přímky méně než zadaná tolerance, jsou všechny tyto považovány za amorfni oblast.

11.3.5 Porovnání výsledného množství amorfní fáze odlišnými metodikami

Jelikož je ruční vyhodnocení podílu amorfní fáze náročné (plochu je nutno stanovit planimetrem), byla pro porovnání výsledků vybraná data vyhodnocena v programu X'Pert High Score. Další možností, avšak méně přesnou, je vystříhnout amorfní oblast a tuto vážením porovnat s váhou celného záznamu, popřípadě s váhou zbylé krystalické části. Poslední možností (avšak nejméně přesnou) je porovnání výšky amorfní oblasti ku celku v pozicích maxim peaku.

Tab. 16 Porovnání metodiky výpočtu pro množství amorfní fáze A [%]

Vzorek	Čas	Microsoft Office Excel	X'Pert High Score
PB 0110M_1000V	26,4	51	50,88
	51,1	44	44,21
	72,0	42,6	42,52
	96,0	42,1	41,88
	168,0	41,5	41,37
PB 0400M_500V	27,3	54,1	54,19
	49,1	51,8	51,56
	74,6	46,5	46,34
	97,4	44,5	44,31
	240,0	40	40,06

11.4 Vyhodnocování výsledků

Vyhodnocení výsledků je posledním krokem k vytvoření sumarizační zprávy. V tomto listu je definována:

- fáze a pozice peaku
- poloha a šířka středu peaku

Kromě tohoto je zde uvedeno procento krystalické a amorfni fáze a procento fáze I. Výsledek fáze I je dále dělen na výpočet z prvních peaků a všech peaků grafu.

Procento amorfni fáze je stanoveno jako:

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

Procento krystalické fáze je pak:

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

Kde S_A je obsah amorfni fáze a S celkový obsah (odstraněno pozadí).

11.4.1 Fáze a pozice peaku

Díky množství vyhodnocených dat byla do souboru implementována možnost Automaticky určit fázi a pozici peaku pro isotaktický polybuten – 1. Samozřejmě je manuální vyhodnocení několika snadnými kroky:

1) Tolerance peaků

Vrcholy peaků jsou vykresleny a vypsány v grafu (po přepnutí na automatický režim, jsou také vykresleny vypočtené vrcholy). Navýšením (snížením) hodnoty je měněno množství vykreslovaných peaků i peaků následně vypsáných v tabulce. To usnadňuje následnou orientaci v tabulce a vyhodnocení.

2) Aktualizace tabulky

Po nalezení optimálního množství vrcholů (není požadováno), je potřeba tabulku aktualizovat. Tabulka vypisuje souřadnice vrcholů a jsou zde doplňovány požadované informace.

3) Určení fáze a pozice peaku

Do tabulky je následně nutno vpsat pozici peaku (1 – 7) a fázi peaku (1, nebo 2).

Osa X (dle úvodu)	Osa Y (dle úvodu)	Fáze	Pozice peaku
Souřadnice X 1.peaku	Souřadnice Y 1.peaku	1	1
Souřadnice X 2.peaku	Souřadnice Y 2.peaku	2	2

Obr. 46 Uspořádání tabulky určení fáze a pozice peaku ve výpočtu

Procento fáze I z prvních peaků:

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

Procento fáze I ze všech peaků:

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

11.4.2 Porovnání množství fáze I z prvních peaků

Ruční vyhodnocení je v tomto případě silně závislé na zvoleném formátu papíru a velikosti dané oblasti a z toho se odvíjejícího měřítka. Ve výpočtu pak lze počítat fází I jako poměr délek [mm] nebo jako poměr intenzit [au]. Fáze I je v celé praktické části stanovována pouze pro krystalickou část. Pro určení množství fáze I v daném vzorku a čase by dosažené výsledky musely být vynásobeny příslušným krystalickým podílem při stejném čase.

Tab. 17 Porovnání metodiky výpočtu pro množství fáze I [%]

Vzorek	Čas	Microsoft Office Excel	Ruční metodika
PB 0110M_1000V	26,4	52,4	52,5
	51,1	78,3	78,2
	72,0	81,9	82,0
	96,0	85,1	85,0
	168,0	87,9	88,0

Vzorek	Čas	Microsoft Office Excel	Ruční metodika
PB 0400M_500V	27,3	13,0	12,9
	49,1	35,3	35,5
	74,6	60,0	60,2
	97,4	79,8	79,9
	240,0	88,0	87,9

11.4.3 Poloha a šířka středu peaku

Na základě určených pozic je možné vypočítat šířku středu peaku. V této tabulce jsou proměnnými tři buňky pro každou polohu:

- tolerance středu šířky – upravuje šířku levé a pravé strany (2 parametry), v které je vyhledáván střed
- tolerance 2Θ – parametr upravující oblast vyhledávání středu

Kromě tohoto je pro každou pozici vytvořena možnost zahrnout do výsledků. V případě, že možnost není vybrána (peak v dané pozici neexistuje ...) je v tabulce sumarizace uveden text „Nepočítáno“.

Dále jsou v tabulce pro každý výpočet vytvořeny kontrolní buňky, jenž pomáhají rychleji nalézt požadované parametry. V případě možného výskytu chyby dojde ke změně textu i barvy kolonky, což urychluje orientaci a usnadňuje vizuální kontrolu. Kontrolními prvky jsou:

- tolerance (V pořádku, Snížit, Zvýšit, Manuální výpočet)
- počet výstupních parametrů
- umístění výsledků
- vypočtená šířka
- Scherrer kontrola

V případě potřeby jsou všechny hodnoty potřebné k výpočtu uvedeny na listu „Kontrola“.

11.4.4 Porovnání šířky prvních peaků

Tento výsledek je u ručního vyhodnocení ještě více zatížen chybou výsledného měřítka, jelikož zvolený formát papíru (A4) nemůže při tisku kompletního RTG záznamu zaručit dostatečnou rozlišitelnost. V tomto případě je nutné jednotlivé peaky vytisknout na samostatné listy, nebo použít větší formát papíru.

Tab. 18 Porovnání metodiky výpočtu pro šířku peaků 2Θ [°]

Vzorek	Čas	Microsoft Office Excel		Ruční metodika	
		$2\Theta_{II}$	$2\Theta_I$	$2\Theta_{II}$	$2\Theta_I$
PB 0110M_1000V	26,4	0,338	0,257	0,306	0,204
	51,1	0,34	0,256	0,306	0,204
	72,0	0,311	0,253	0,306	0,204
	96,0	0,315	0,267	0,306	0,306
	168,0	0,285	0,245	0,306	0,204
PB 0400M_500V	27,3	0,324	0,247	0,306	0,204
	49,1	0,294	0,243	0,306	0,204
	74,6	0,287	0,247	0,306	0,204
	97,4	0,293	0,25	0,306	0,204
	240,0	0,267	0,254	0,306	0,204

11.4.5 Porovnání velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice

Velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice je mimo jiné závislá na přesnosti vstupní šířky peaku a jeho polohy. Jelikož byl do výpočtu v programu Microsoft Excel implementován ruční výpočet, včetně volby výpočtové křivky, byl pro porovnání dat zvolen program X'Pert High Score.

Tab. 19 Porovnání výpočtu velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice [\AA]

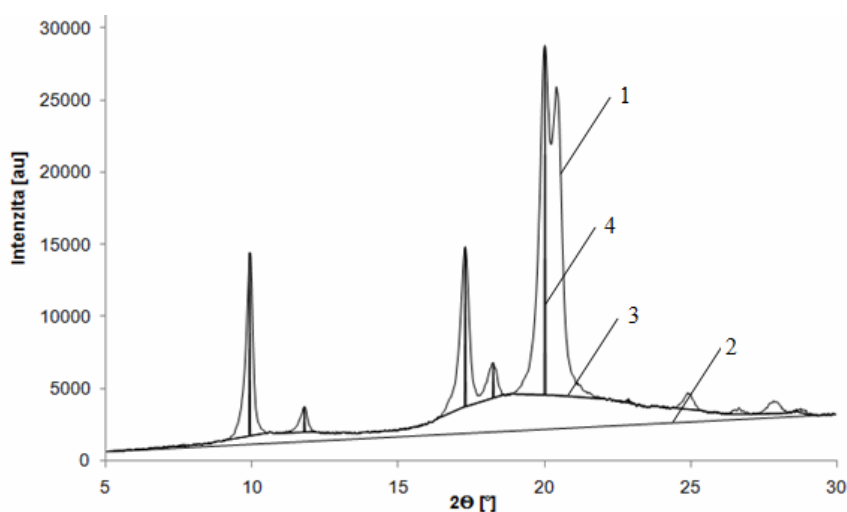
Vzorek	Čas	Microsoft Office Excel		X'Pert High Score	
		L ₂₀₀	L ₁₁₀	L ₂₀₀	L ₁₁₀
PB 0110M_1000V	26,4	357,5	559,8	356	557
	51,1	353,3	564,7	353	561
	72,0	406,5	576,2	405	573
	96,0	398,2	521,0	397	521
	168,0	468,6	608,5	467	609
PB 0400M_500V	27,3	380,8	601,3	380	599
	49,1	443,7	618,1	444	618
	74,6	463,8	603,2	461	599
	97,4	447,5	589,6	446	586
	240,0	524,2	571,7	522	569

Rozdíly mezi výsledky jsou způsobeny tím, že v programu X'Pert High Score je omezen počet desetinných míst u vstupních dat. Poté co byl počet desetinných míst upraven, tj. oba výpočty využívaly shodná vstupní data, bylo dosaženo i stejných výsledků.

U výpočtu šířky peaků jsou nejbližší body odpovídající polovině maxima peaků propojeny přímkou a z této je dopočtena poloha 2Θ , kde se bod přesně shoduje s polovinou maxima intenzity. Tento výpočet je tedy zatížen chybou zvoleného kroku 2Θ . Jelikož je velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice mimo jiné závislá na šířce peaku, lze považovat tuto nezměřenou oblast za toleranci. Rozdíl mezi průměrnými naměřenými body činí 161 \AA a sklesající šířkou tato hodnota narůstá. Z tohoto důvodu lze vypočtené velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice považovat pouze za informativní. Pro jejich přesnější výpočet by musel být definován menší krok přístroje při měření.

11.5 Sumarizace

V listu sumarizace jsou uvedeny vstupní data a vypočtené výsledky (amorfní fáze...) včetně příslušných grafů (viz obr. 47 kde, 1 – naměřená data, 2 - přímka odstraňující pozadí, 3 - křivka rozdělující graf na amorfní a krystalický podíl, 4 – přímka označující polohu a velikost zvoleného peaku). Dále je zde sloupec všech potřebných výsledků (uplynulý čas, procento krystalické fáze, šířka poloviny peaků, velikost krystalitů dle Scherrera atd.).



Obr. 47 Graf sumarizace (PB 0110M _ 1000V)

Kromě toho je zde uvedena relativní umístění středu (počítáno v jedné polovině peaku). 50% značí umístění maxima v polovině, vychýlení ke krajním hodnotám pak může indikovat asymetrii peaku způsobenou interferencí více menších peaků.

Výsledky je taktéž možné později vložit do listu NUS (načíst, upravit soubor). Jelikož každý výpočtový list (kromě výsledků) obsahuje možnost načíst nastavení, která zobrazí dříve použitá nastavení, bez možnosti úpravy, nebo upravit, kdy jsou dříve použitá nastavení zobrazena, funkčnost listu však není omezena.

Výpočet dále obsahuje list „M_Scherrer“, kde je možnost vypočítat velikost krystalů na základě vložených parametrů (obdobně jako u programu X'Pert High Score) bez nutnosti měnit globální parametry výpočtu.

Poslední funkcí je možnost na listu „M_šířka“ na základě maxima peaku vypočítat jeho šířku. Pro snazší zadávání je každý bod očíslován. Do výpočtu se pak zadávají pouze čísla bodů.

12 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Výsledky jsou zpracovány ve formě tabulek, kdy pro každý materiál jsou uvedeny naměřené údaje. Pro velikost krystalické fáze a pro množství fáze I jsou data dále zpracována do grafů, kde jsou naměřené body v daných časech pro větší přehlednost spojeny spojnicí dle jednotlivých vzorků. Data referenčních vzorků jsou označena čtvercem pootočeným o 45°. Vzorky vystavené napětí 500V jsou značeny čtvercem a vzorky označené jako 1000V mají trojúhelníkovou značku.

V tabulce jsou pak data řazena do sloupců dle vzorku (1. sloupec) a uplynulého času (2. sloupec). Množství fáze I byla stanovena pro první peaky I (I_{110} , I_{200}):

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

Velikosti jednotlivých intenzit fáze I jsou stanoveny jako procenta z krystalické fáze. Z tohoto důvodu nabývají ke konci měření znatelně vyšších hodnot než samotná krystalická fáze. Pokud by nás zajímalo množství fáze I v celém objemu vzorku při zvoleném čase, musela by být zvolená hodnota vynásobena krystalickou částí dle vztahu:

$$I_V = \frac{I \cdot X}{100} [\%]$$

Množství krystalické fáze je určeno jako dopočet do jedné z podílu amorfni fáze k celkové změřené ploše:

$$A = 100 \cdot \left(1 - \frac{S_A}{S}\right) [\%]$$

Jako poslední jsou v tabulce uvedeny šířky polovin peaků, jejichž vrcholy jsou dány intenzitami I_{110} a I_{200} . Na základě vypočtených šířek je stanovena velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice (L_{110} , L_{200}) odpovídající polohám I_{110} a I_{200} . Jako standard byla použita kyselina ftalová.

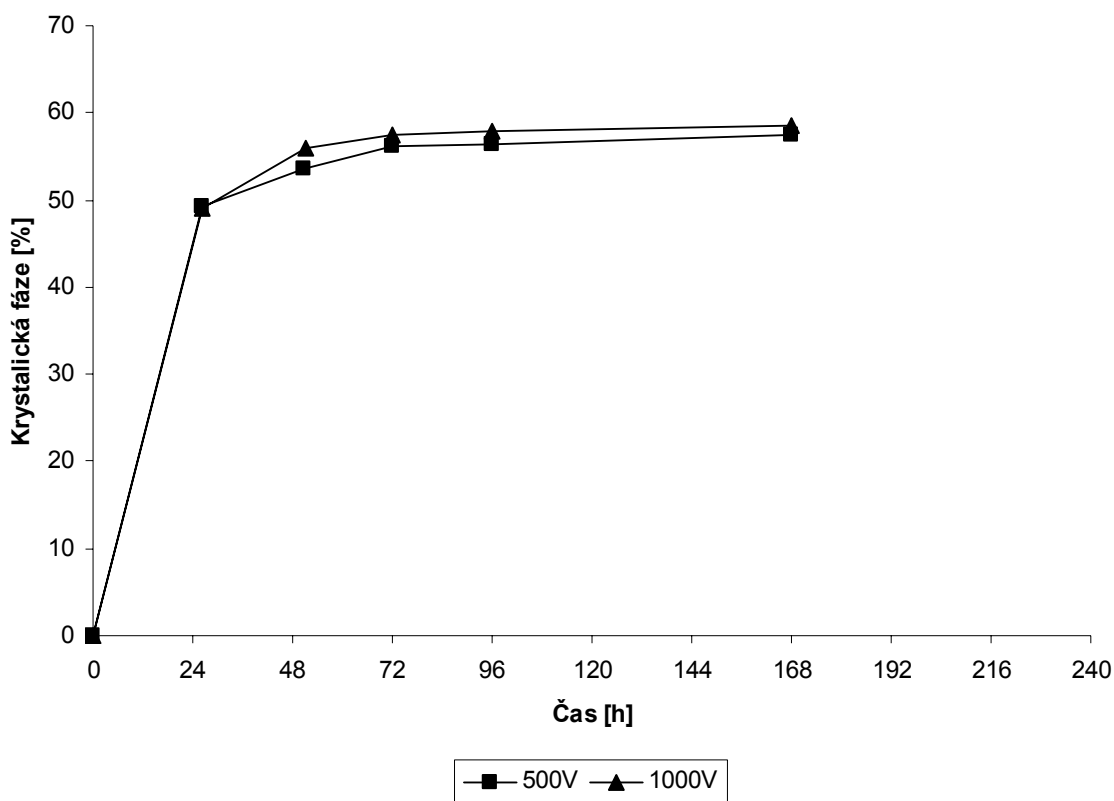
12.1 PB 0110M

Tab. 20 PB 0110M – výsledky naměřených dat

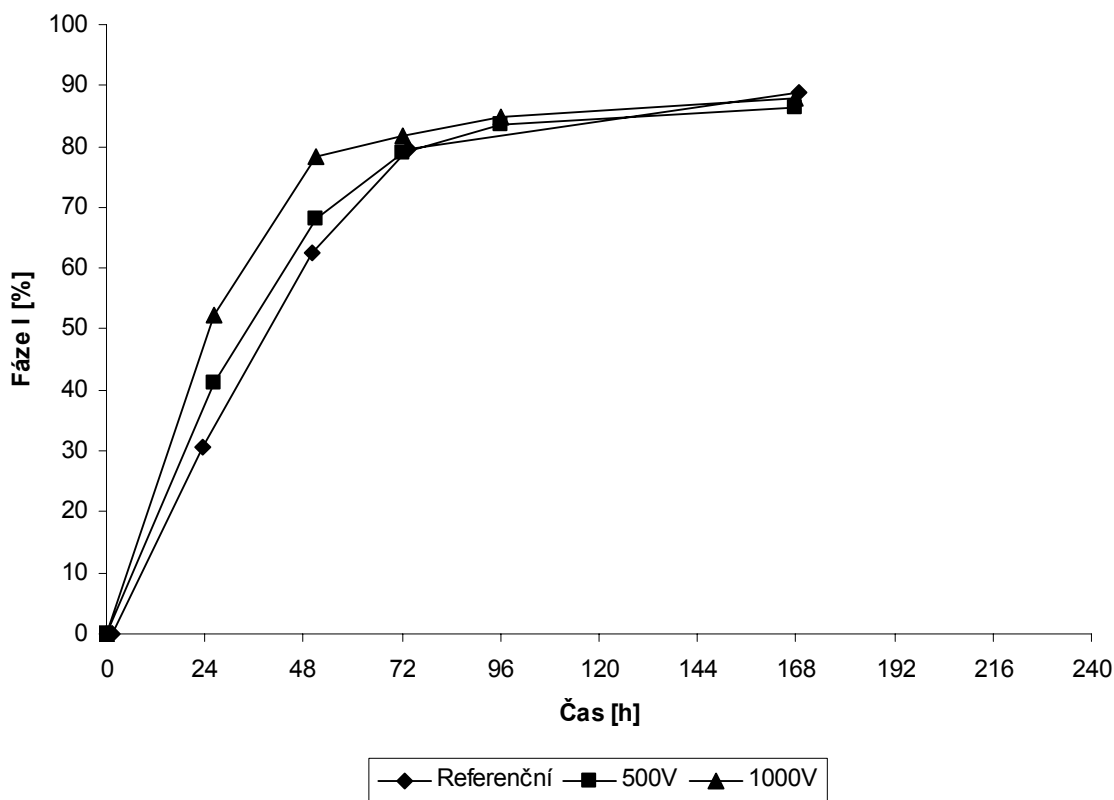
Vzorek	Čas [h]	X [%]	I [%]	$2\Theta_{II}$ [°]	$2\Theta_I$ [°]	L_{200} [Å]	L_{110} [Å]
Referenční	1,2	-	0,0	0,277	-	425,8	-
	23,5	-	30,5	0,282	0,250	411,5	505,6
	50,0	-	62,4	0,287	0,252	399,9	500,1
	73,4	-	79,7	0,291	0,248	390,6	514,2
	168,7	-	89,0	0,291	0,245	390,8	526,6
500V	26,4	49,3	41,2	0,303	0,261	422,7	544,2
	50,9	53,6	68,0	0,308	0,257	413,5	557,6
	72,0	56,2	78,9	0,303	0,248	422,4	595,0
	96,0	56,4	83,5	0,283	0,251	473,3	583,1
	168,0	57,5	86,3	0,273	0,243	504,2	617,9
1000V	26,4	49,0	52,4	0,338	0,257	357,5	559,8
	51,1	56,0	78,4	0,340	0,256	353,3	564,7
	72,0	57,4	81,9	0,311	0,253	406,5	576,2
	96,0	57,9	84,8	0,315	0,267	398,2	521,0
	168,0	58,5	87,9	0,285	0,245	468,6	608,5

Tab. 21 PB 0110M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]

Vzorek	Referenční	500V	1000V
$t_{0,5}$ [h]	35,0	28,1	22,1



Obr. 48 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0110M)



Obr. 49 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0110M)

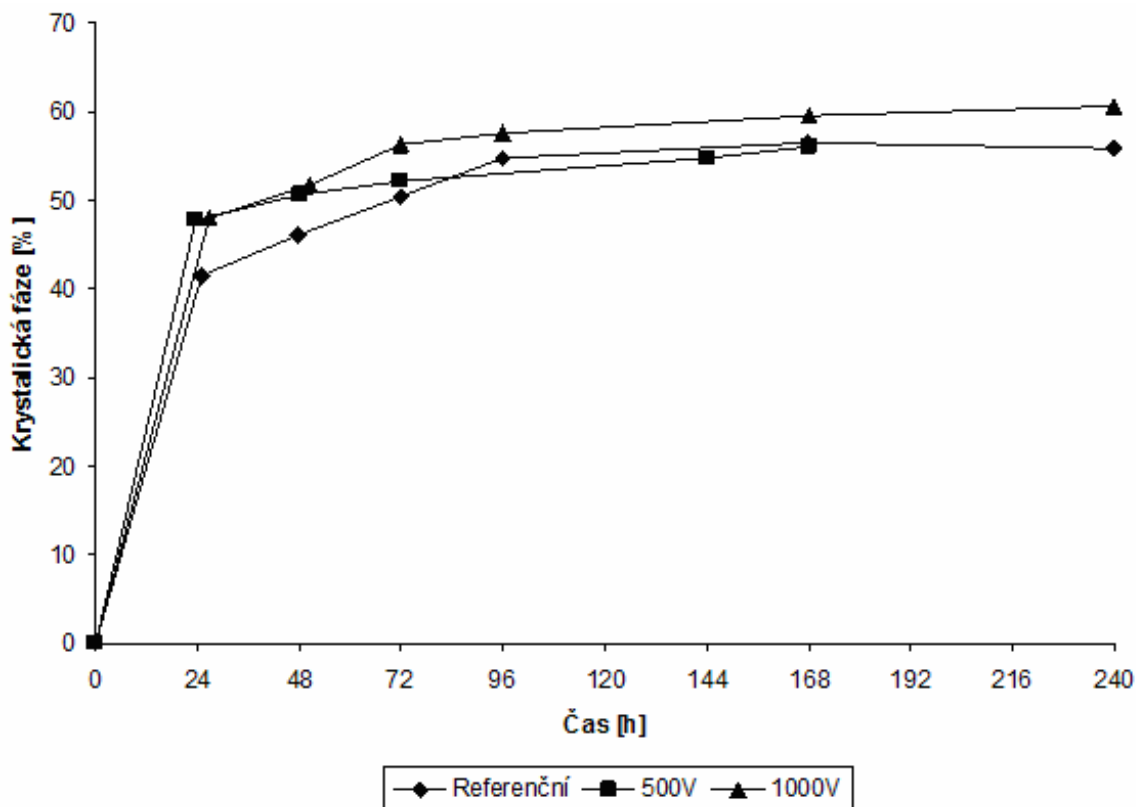
12.2 PB 0300M

Tab. 22 PB 0300M – výsledky naměřených dat

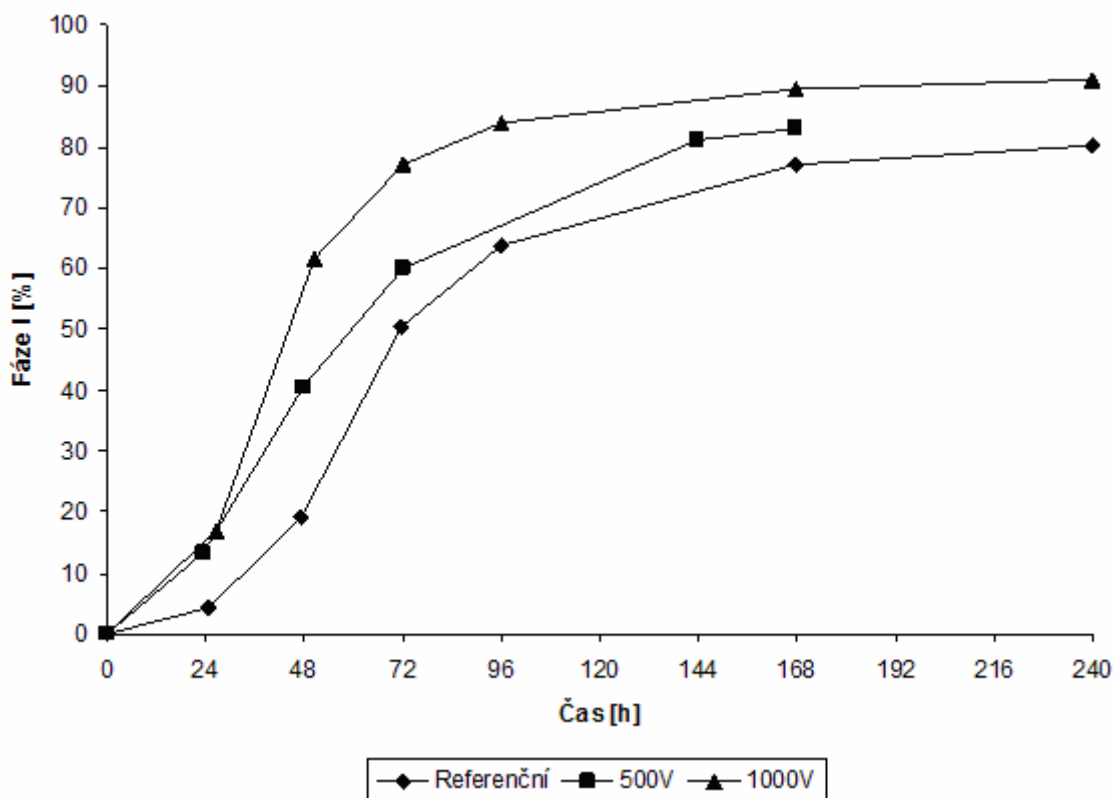
Vzorek	Čas [h]	X [%]	I [%]	$2\Theta_{II}$ [°]	$2\Theta_I$ [°]	L_{200} [Å]	L_{110} [Å]
Referenční	24,8	41,5	4,3	0,313	-	401,7	-
	47,5	46,1	19,2	0,312	0,306	403,1	416,2
	71,9	50,4	50,5	0,311	0,282	405,9	475,7
	95,9	54,7	63,9	0,306	0,294	416,7	444,7
	167,9	56,6	77,0	0,295	0,287	442,2	461,0
	240,0	55,8	80,1	0,299	0,287	431,5	463,0
500V	23,6	47,9	13,2	0,298	0,241	537,8	537,8
	48	50,6	40,5	0,306	0,254	353,5	486,6
	72	52,2	60,1	0,31	0,255	346,6	483,2
	144	54,8	81,1	0,302	0,265	361,1	450,3
	168	56,1	83,1	0,309	0,262	348,1	459,6
1000V	26,6	48,1	17,1	0,289	0,234	457,3	664,3
	50,5	51,8	61,7	0,303	0,265	422,7	530,1
	72,0	56,2	77,2	0,309	0,265	409,5	528,2
	96,0	57,6	84,0	0,292	0,249	449,8	593,6
	168,0	59,6	89,4	0,270	0,247	512,8	601,9
	240,0	60,7	91,1	0,281	0,243	479,8	617,8

Tab. 23 PB 0300M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]

Vzorek	Referenční	500V	1000V
$t_{0,5}$ [h]	63,7	53,2	41,8



Obr. 50 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0300M)



Obr. 51 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0300M)

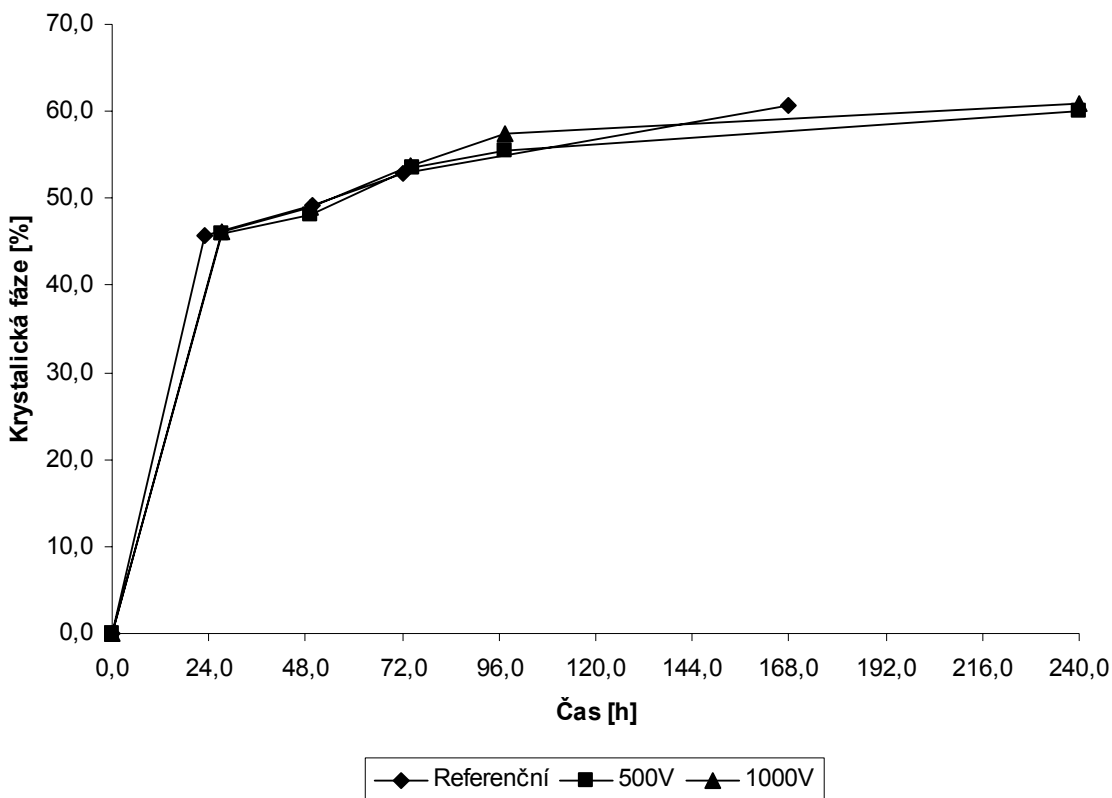
12.3 PB 0400M

Tab. 24 PB 0400M – výsledky naměřených dat

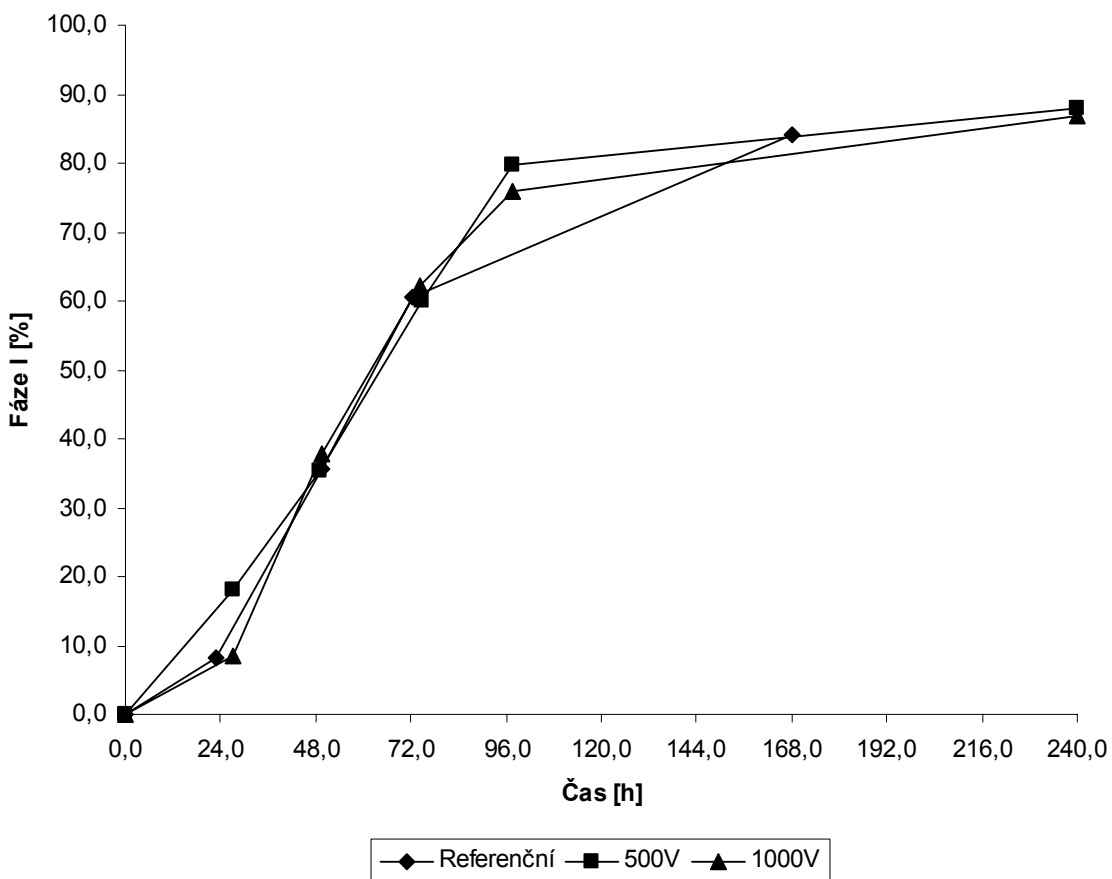
Vzorek	Čas [h]	X [%]	I [%]	$2\Theta_{II}$ [°]	$2\Theta_I$ [°]	L_{200} [Å]	L_{110} [Å]
Referenční	22,8	45,8	8,2	0,284	0,223	406,1	637,6
	49,5	49,3	35,6	0,307	0,238	357,0	557,2
	72,4	52,8	60,5	0,313	0,249	346,4	509,1
	167,9	60,6	84,2	0,267	0,264	452,0	459,6
500V	27,3	45,9	13,0	0,324	0,247	380,8	601,3
	49,1	48,2	35,3	0,294	0,243	443,7	618,1
	74,6	53,5	60,0	0,287	0,247	463,8	603,2
	97,4	55,5	79,7	0,293	0,250	447,5	589,6
	240	60,0	88,0	0,267	0,254	524,2	571,7
1000V	27,1	46,2	8,5	0,277	0,211	492,0	827,6
	49,3	49,0	37,8	0,308	0,248	412,9	596,3
	74,1	53,6	62,1	0,300	0,259	430,0	549,7
	97,7	57,4	75,8	0,287	0,253	463,0	576,2
	240	60,8	87,0	0,272	0,247	507,1	602,1

Tab. 25 PB 0400M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]

Vzorek	Referenční	500V	1000V
$t_{0,5}$ [h]	55,0	58,1	55,1



Obr. 52 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0400M)



Obr. 53 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0400M)

12.4 PB 8640M

Tab. 26 PB 8640M – výsledky naměřených dat

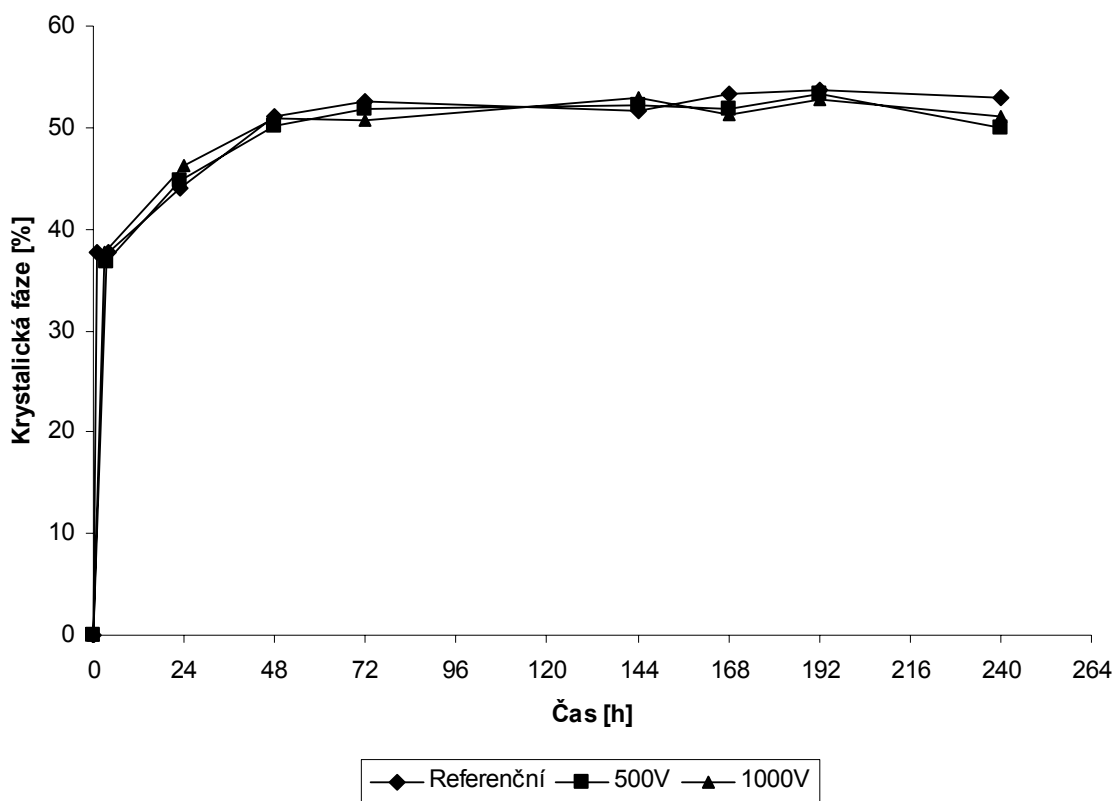
Vzorek	Čas [h]	X [%]	I [%]	$2\Theta_{II}$ [°]	$2\Theta_I$ [°]	L_{200} [Å]	L_{110} [Å]
Referenční	0,9	37,8	0,0	0,252	-	579,3	-
	4,0	37,7	4,1	0,269	0,066	517,2	-
	23,0	44,0	51,2	0,294	0,263	443,9	536,4
	48,0	51,1	79,2	0,295	0,274	441,4	498,2
	72,0	52,5	85,5	0,288	0,269	460,0	515,8
	144,0	51,6	88,9	0,228	0,276	700,6	494,7
	168,0	53,4	89,8	0,293	0,278	446,3	487,7
	192,0	53,7	89,8	0,290	0,277	454,5	490,8
	240,0	53,0	94,6	-	0,263	-	537,8
500V	3,7	36,7	3,8	0,269	0,217	517,0	780,2
	23,2	44,8	56,5	0,293	0,251	448,0	582,9
	48,0	50,1	81,5	0,295	0,254	442,9	572,1
	72,0	51,9	85,5	0,285	0,259	467,1	551,3
	144,0	52,2	89,7	0,279	0,265	486,3	527,9
	168,0	51,8	90,6	0,262	0,258	541,8	556,6
	192,0	53,4	91,2	0,285	0,264	467,0	534,1
	240,0	49,9	93,6	0,331	0,327	368,6	375,3

Tab. 27 PB 8640M – výsledky naměřených dat (pokračování)

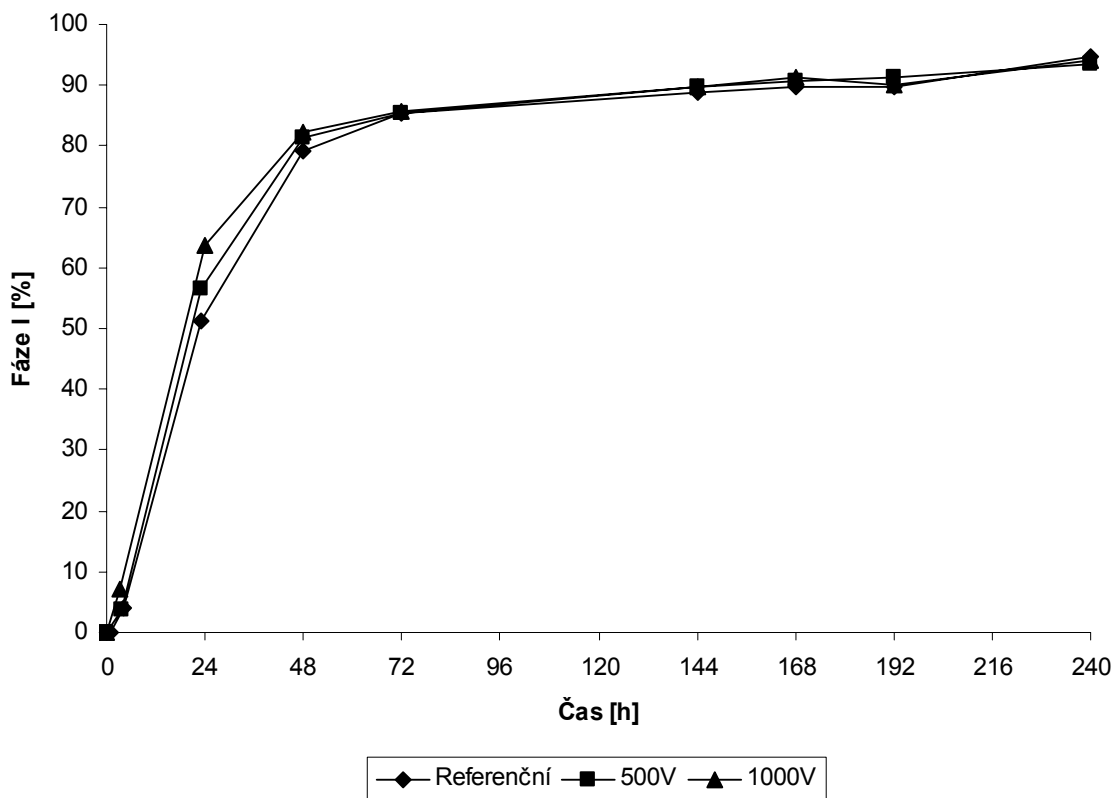
Vzorek	Čas [h]	X [%]	I [%]	$2\Theta_{II}$ [°]	$2\Theta_I$ [°]	L_{200} [Å]	L_{110} [Å]
1000V	3,2	37,8	7,2	0,290	0,255	454,3	566,3
	23,8	46,2	63,6	0,321	0,264	385,9	533,6
	48,0	50,9	82,3	0,311	0,268	405,8	518,2
	72,0	50,7	85,8	0,322	0,273	385,0	502,3
	144,0	53,0	89,7	0,299	0,278	432,8	487,3
	168,0	51,3	91,3	0,318	0,277	392,1	490,7
	192,0	52,8	90,0	0,307	0,278	414,5	486,9
	240,0	51,0	94,2	0,321	0,306	385,9	415,4

Tab. 28 PB 8640M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]

Vzorek	Referenční	500V	1000V
$t_{0,5}$ [h]	21,4	19,7	17,8



Obr. 54 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 8640M)



Obr. 55 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 8640M)

13 DISKUZE VÝSLEDKŮ

U vzorků PB 0110M a PB 0300M i PB 8640M byl pozorován vliv elektrického napětí na výsledný poločas fázového přechodu. Při vyšším napětí (1 000V) bylo dosaženo rychlejšího poločasu přechodu fáze II na fázi I než u 500V. U PB 0400M nebyl efekt pozorován. Lze předpokládat, že tato skutečnost je způsobena délkou makromolekul. Nejvýraznějšího efektu bylo totiž dosaženo u PB 0110M, který má ze všech homopolymerů nejdelší makromolekuly. PB 8640M – náhodný kopolymer butenu – 1 dosáhl nejkratšího poločasu přechodu, což je způsobeno přítomností ethylenových skupin.

Tab. 29 Poločas přechodu $t_{0,5}$ [h] fáze II na fázi I

Vzorek	Referenční	500V	1000V
PB 0110M	35,0	28,1	22,1
PB 0300M	63,7	53,2	41,8
PB 0400M	55,0	58,1	55,1
PB 8640M	21,4	19,7	17,8

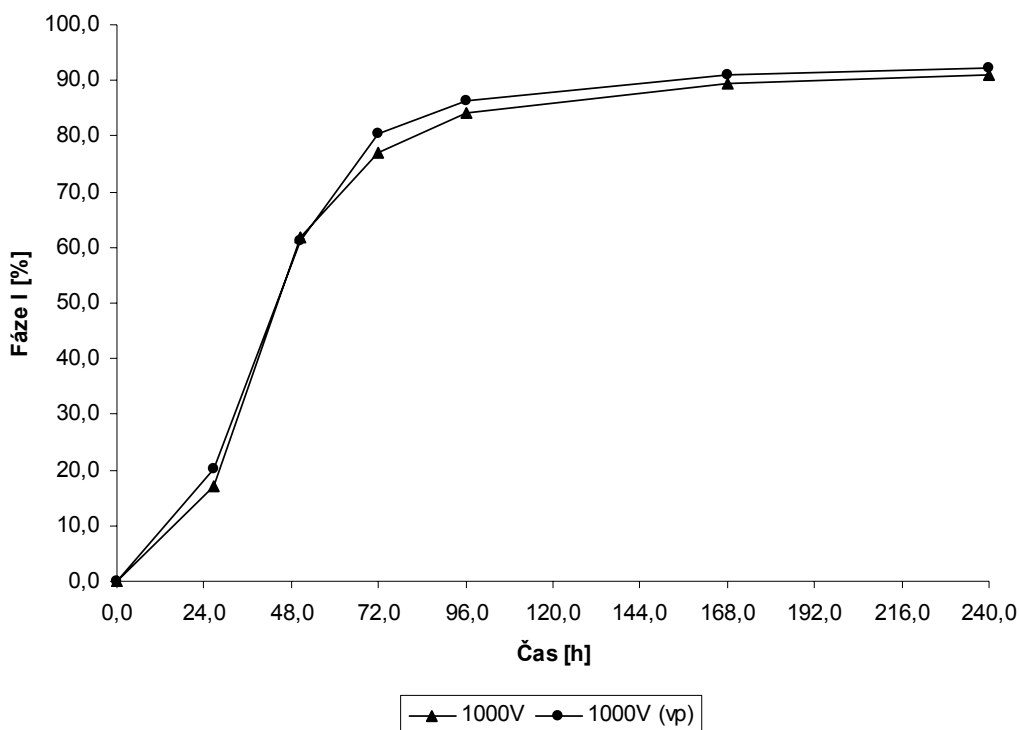
Naměřená resistivita dosahuje u všech vzorků velmi vysokých hodnot v řádech 10^{11} Ωcm . Při vystavení vzorků dvojnásobnému napětí 1000V (vůči 500V) došlo i k nárůstu resistivity.

Tab. 30 Resistivita [10^{11} Ωcm] vzorků

Vzorek	500V	1000V
PB 0110M	2,7	5,4
PB 0300M	2,8	5,7
PB 0400M	2,9	5,8
PB 8640M	2,9	5,9

Fáze I, která byla stanovena ze všech peaků, má stejný trend jako křivka vytvořena na základě prvních peaků. V některých případech však došlo k jejímu posunu, což je

způsobeno zkušenostmi uživatele a tudíž nastavením rozdělovací křivky. Z tohoto důvodu byly poločasy přechodu stanovovány na základě prvních peaků (I_{110} , I_{200}).



Obr. 56 Srovnání vypočteného množství fáze I, z prvních peaků (I_{110} , I_{200}) a ze všech peaků (I_c), na čase (PB 0300M)

Jak u referenčních vzorků, tak i u vzorků vystavených působení elektrickému napětí po dobu pěti minut, byl pozorován nárůst krystalické fáze vůči prvnímu měření.

U vzorků PB 8640M byl na konci měření pozorován nižší podíl krystalické fáze (vůči PB 0110M; PB 0300M; PB 0400M). Tato skutečnost může být způsobena přítomností etylenových skupin. Vliv elektrického napětí na výsledný podíl krystalické fáze nebyl pozorován.

ZÁVĚR

V diplomové práci byl zkoumán vliv vnějšího elektrického pole na přechod fáze II na fázi I u isotaktického polybutenu – 1. K experimentu byly vybrány čtyři materiály od firmy LyondellBasell (Nizozemí), tři homopolymery a jeden náhodný kopolymer butenu – 1 s nízkým podílem ethylenových skupin.

U každého materiálu byly připraveny tři vzorky. První dva byly vystaveny elektrickému napětí 500V, a 1000V. Dále byl připraven referenční vzorek, jenž nebyl vystaven působení elektrického napětí. U všech vzorků byl rentgenovým difraktometrem přístrojem X'Pert PRO od firmy PANalytical (Nizozemí) měřen přechod nestabilní fáze II na stabilní fázi I vždy u téhož vzorku po různé uplynulé době od roztavení při teplotě místnosti.

Elektrické pole bylo vybráno z důvodu, že pro získání isotaktického polybutenu – 1 z monomeru jsou v současné době využívány jako iniciátory soli titanu (TiCl_3 , TiCl_4), což vede k předpokladu, že by zbytky iniciátoru mohly ovlivnit proces rekrystalizace. Taktéž bylo předpokládáno, že tyto látky, citlivé na elektrické pole, budou se vzrůstající intenzitou tohoto pole také více ovlivňovány. Z tohoto důvodu byly vzorky vystaveny dvěma rozdílným napětím.

Pro vyhodnocení výsledků byl vytvořen výpočet v programu Microsoft Office Excel. Dosažené výsledky byly verifikovány ruční metodou a softwarem X'Pert High Score. Porovnáním jednotlivých metodik lze konstatovat, že vytvořený výpočet je ve srovnání s ručním vyhodnocením až několikanásobně rychlejší a zároveň ihned nabízí všechny výsledky, potřebné v rámci diplomové práce, v elektronické formě. Při ručním vyhodnocení je taktéž nevýhodou jednotlivá měření tisknout a pro zpřesnění výsledků požadovaná místa opět tisknout na samostatné listy. Softwarem X'Pert High Score byl porovnáván pouze podíl krystalické fáze (ruční metodou časově náročný krok). Z tohoto důvodu lze dané metodiky srovnávat pouze z hlediska dosažených výsledků. Je možné však poukázat na fakt, že software X'Pert High Score je sofistikovaným programem nabízen k přístroji X'Pert PRO.

Byl vyhodnocován kromě poločasu přechodu pro jednotlivé vzorky, také velikost fáze I, množství krystalického a amorfního podílu, šířka hlavních krystalických peaků fáze

I (I_{110}) a fáze II (I_{200}) a velikost krystalitu dle Scherrerovy rovnice. Výsledky byly zpracovány do formy tabulky a dále diskutovány.

Působení vnějšího elektrického napětí mělo ve většině případů příznivý vliv na poločas přechodu fáze II na fázi I. Bylo dosaženo urychlení transformace fáze II na fázi I až o 36% (PB 0110M z 35 hodin u referenčního vzorku na 22,1h u vzorku vystavenému napětí 1000V). Rozdíly mezi referenčními vzorky a vzorky podrobenými elektrickému poli klesaly se zkracující se délkou makromolekulárního řetězce (PB 0300M i PB 0400M). U materiálu PB 8640 (kopolymer) bylo dosaženo poklesu poločasu přechodu (z 21,4 hodin na 17,8 hodin). Tento materiál díky obsahu ethylenových skupin má sám o sobě krátký poločas přechodu.

Předpokládám, že přes vysokou resistivitu všech výše uvedených vzorků, došlo při použití napětí 500V, i 1000V, k předání energie vznikajícím krystalům, čímž byla snížena jejich uspořádanost. Vlivem této skutečnosti byla snížena krystalizační entropie (pokles entropie byl větší u referenčního vzorku, než u vzorků vystavených působení elektrického napětí). Vůči tomuto poklesu entalpie u krystalů nebyl tak výrazný. Lze totiž předpokládat, že k přeskupení, popřípadě deformaci, krystalické mřížky bude potřebná daleko intenzivnější vnější energie, než pro segmentální mobilitu makromolekul již v mřížce uspořádaných.

Domnívám se tedy, že během působení elektrického pole došlo k poklesu Gibbsovy volné energie krystalické fáze, a tím také k poklesu nukleační bariéry, což usnadnilo tvorbu nových nukleačních center a i růst stávajících i takto nově vzniklých byl snazší (zárodky jsou stabilní již při menších rozměrech). Nejdůležitějším faktorem je, dle mého názoru, snížení rozdílů entropie mezi taveninou a krystalem, neboť tato negativně ovlivňuje předpoklad krystalizace.

Se zkracující se délkou řetězců došlo i ke snížení vlivu elektrického pole na výsledný poločas přechodu fáze II na fázi I. Zjištěná skutečnost byla, dle mého názoru, zapříčiněna pohyblivostí segmentů. U kratších řetězců je relativně větší počet konových (vysoce pohyblivých) skupin.

U všech měření došlo k nárůstu krystalického podílu vůči hodnotám získanými den po roztavení vzorků. Nejmenšího množství krystalické fáze dosáhl materiál PB 8640M, jenž obsahuje ethylenové skupiny. Mezi vzorky (referenční, 500V, 1000V) každého

měřeného materiálu (PB 0110M, PB 0300M, PB 0400M, PB 8640M) ovšem nebyly pozorovány výraznější rozdíly množství krystalické fáze.

Jelikož by elektrické napětí mělo mít u krystalické fáze stejný vliv jako při přechodu fáze II na fázi I, předpokládám, že v době vystavení elektrickému poli již byl krystalický podíl natolik velký, že dodaná volná energie nemohla výraznějším způsobem ovlivnit výslednou entropii, tj. že v době vystavení vzorků elektrickému poli již probíhala sekundární krystalizace. Pro ověření této domněnky by vzorky musely být vystaveny, nejlépe ihned po ochlazení na pokojovou teplotu, vnějšímu elektrickému poli což vzhledem k umístění potřebných přístrojů je v současné době nemožné.

Z výše uvedených předpokladů mám rovněž za to, že s prodloužením doby vystavení elektrickému napětí, popřípadě i při použití vyššího napětí než 1000V, se současným zachováním elektrického proudu, dojde k dalšímu urychlení přechodu fáze II na fázi I. Přechod bude ovlivňován taktéž tloušťkou a objemem vzorků, kdy při klesajícím množství materiálu bude klesat i poločas přechodu. Pokud by byly pokusy prováděny na stejných přístrojích, nedoporučoval bych pro přípravu měření používat vzorek ve formě fólie, jelikož by mohlo dojít k průboji elektrickým napětím, což by mohlo mít za následek poškození přístroje.

Vzhledem k poločasu přechodu u isotaktického polybutenu – 1 (v řádech desítek hodin) je velmi pravděpodobné, že množství zárodků, jakožto i krystalů, v době vystavení elektrickému poli, bude různé a od tohoto se bude odvíjet i samotný poločas přechodu fáze II na fázi I. Předpokládám tedy, že při opakování pokusu se shodnými parametry nemusí být dosaženo zcela totožných výsledků.

Pro potvrzení, nebo vyvrácení, výše uvedených předpokladů o chování sledovaných veličin, zvláště poločasu přechodu fáze II na fázi I, vlivem elektrického pole v závislosti na zvolené proměnné (doba vystavení elektrickému poli, čas vystavení od ztuhnutí vzorků, tloušťka vzorků, intenzita pole) by bylo nutné provést celou řadu experimentů. Zajímavé bylo taktéž sledovat, zda bude mít obdobný efekt i vystavení vzorku působení magnetického pole. Magnetické a elektrické pole by taktéž mohlo ovlivňovat případné další přísady v isotaktickém polybutenu – 1. Tyto návrhy by mohly být naplní pro budoucí bakalářské nebo diplomové práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů Díl 2. Morfologie polymerů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, ISBN 978-80-7372-487-0
- [2] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Brno: VUT, 1987, 91 s.
- [3] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie 1*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, 106 s.
- [4] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.
- [5] RATTA, Varun. PhD Thesis, "Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides", Virginia Polytechnic Institute and State University 1999
- [6] Basell Polyolefins: Polybutene-1 [online].
Dostupný z: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [7] *Polybutene-1 : pipe extrusion guide*. Bassel publication, provided by commercial representation, 2005.
- [8] WYPYCH, George. *Handbook of polymers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2012, vi, 684 s. ISBN 978-1-895198-47-8.
- [9] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2011, xvi, 644 s. ISBN 978-1-4377-3514-7.
- [10] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2004, 43(5), 1095 – 1114. ISSN 0022-2348.
- [11] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, 44(3), 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [12] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Structure and Morfology of Isotactic Poly(butene-1) Phase III. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2007, 43(1), 195 – 205. ISSN 0022-2348.
- [13] MARIGO, A., C. MAREGA, G. CECCHIN, G. COLLINA a G. FERRARA. *European Polymer Journal*. 2000, 36, 131 - 136. ISSN: 0014-3057.

- [14] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, 44, 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [15] BUSFIELD, W. K. a G. S. WATSON. *Polymer International*. 2005, 54, 1047 – 1054. ISSN: 1097-0126.
- [16] CRAWFORD, Roy J., THRONE, JAMES L., (2002), *Rotational Molding Technology*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. [online].
Dostupné z: http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=444&VerticalID=0
- [17] Polybutene-1: *High Performance Polyolefin for Plumbing Applications*. [online].
Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/pres-dubai2002.pdf>
- [18] *Polybutene: Piping systems association*. [online].
Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/cms/dynimages/mb/files/pbpsa-brochure.pdf>
- [19] *Stanovení teploty tání semikrystalických polymerů v práškové formě*. [online].
Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_06.pdf
- [20] 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>
- [21] *Rentgenová difraktometrie*. [online].
Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
- [22] *Difrakční metody*. [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>
- [23] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. [online]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [24] *Basic sof X-ray diffraction*. [online].
Dostupné z: <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>
- [25] *X-ray diffraction*. [online].
Dostupné z: <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [26] *Principles of X-ray Diffraction*. [online]. Dostupné z: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527310525_c01.pdf

- [27] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, 2004. ISBN 80-200-1254-0.
- [28] HOLZMÜLER, Werner a Kurt ALTENBURG. *Fyzika polymerů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966.
- [29] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007, ISBN 978-80-7080-662-3.
- [30] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [31] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [32] *Polybutene-1 PB 0110M* [online]. Dostupné z:
https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1f80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000646f3c14RCRD
- [33] *Polybutene-1 PB 0300M* [online]. Dostupné z:
https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1f80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=27d684b40c337010VgnVCM100000646f3c14RCRD
- [34] *Polybutene-1 DP 0400M* [online]. Dostupné z:
https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1f80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=d2f4701d240bb310VgnVCM1000004d41a8c0RCRD

- [35] *Polybutene-1 PB 8640M* [online]. Dostupné z:
https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=83f87eb671437010VgnVCM100000646f3c14RCRD

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1</i> Uspořádání řetězců [1]	5
<i>Obr. 2</i> Typy skladů [1]	6
<i>Obr. 3</i> Skládání řetězců [1]	6
<i>Obr. 4</i> Změna Gibbsovy energie v závislosti na velikosti krystalu [4]	9
<i>Obr. 5</i> Nukleace a růst krystalů (primární, sekundární a terciální krystalizace) [4]	10
<i>Obr. 6</i> Závislost rychlosti krystalizace na teplotě [2]	11
<i>Obr. 7</i> Růst sférolitů polyetylen oxidu – závislost lineární s časem (jedno místo) [2]	12
<i>Obr. 8</i> Krystalizační isoterma polymeru [2]	12
<i>Obr. 9</i> Měřicí cela s ochranným prstencem pro pevná dielektrika [28]	16
<i>Obr. 10</i> Měřicí cela s ochranným prstencem pro kapalná dielektrika [28]	17
<i>Obr. 11</i> Strukturní vzorec	18
<i>Obr. 12</i> Srovnání strukturních vzorců polyolefinů	20
<i>Obr. 13</i> Rychlost přechodu fáze II na fázi I v závislosti na teplotě a tlaku [6]	21
<i>Obr. 14</i> Diagram vztahů jednotlivých fází isotaktického polybutenu – 1 [11]	22
<i>Obr. 15</i> Potrubní systémy z iPB – 1	23
<i>Obr. 16</i> Srovnání chování vybraných polyolefinů v tahu [7]	26
<i>Obr. 17</i> Srovnání pevnosti v tahu v závislosti na teplotě [17]	27
<i>Obr. 18</i> Srovnání creepového chování vybraných polyolefinů [18]	27
<i>Obr. 19</i> Srovnání potřebné tloušťky materiálu [7]	28
<i>Obr. 20</i> Srovnání odolnosti vůči oděru [7]	29
<i>Obr. 21</i> Rentgenová trubice	31
<i>Obr. 22</i> Interference vln [21]	32
<i>Obr. 23</i> Krabicový diagram	33
<i>Obr. 24</i> Vztah mezi chybou I. druhu α a chybou II. druhu β	36
<i>Obr. 25</i> Krabicové diagramy naměřených hodnot tloušťky pro vzorky vystavené vlivu elektrického pole	47
<i>Obr. 26</i> Difrakční záznam iPB – 1 (PB 0110M _ 1000V)	51
<i>Obr. 27</i> Diagram transformace vstupních dat	52
<i>Obr. 28</i> Transformace vstupních dat (zrcadlení dle osy X) (PB 0110M _ 1000V)	53
<i>Obr. 29</i> Diagram výpočtu uplynulého času	54
<i>Obr. 30</i> Volba výpočtové křivky velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice	55

<i>Obr. 31 Odstranění pozadí z měření (PB 0110M _ 1000V)</i>	56
<i>Obr. 32 Diagram výpočtu posledního kroku automatického stanovení pozadí</i>	57
<i>Obr. 33 Diagram výpočtu paraboly</i>	59
<i>Obr. 34 Oddělení amorfní fáze – základní nastavení (PB 0110M _ 1000V)</i>	60
<i>Obr. 35 Oddělení amorfní fáze – korekce oblasti</i>	61
<i>Obr. 36 Oddělení amorfní fáze poloautomatickým režimem (PB 0110M _ 1000V)</i>	61
<i>Obr. 37 Teoretická regresní přímka</i>	62
<i>Obr. 38 Diagram výpočtu prvního kroku stanovení amorfní fáze</i>	64
<i>Obr. 39 Určení amorfní fáze – výsledky prvního výpočtu (PB 0110M _ 1000V)</i>	65
<i>Obr. 40 Určení amorfní fáze – splnění požadavek minimální šířky (PB 0110M _ 1000V)</i> ..	65
<i>Obr. 41 Diagram výpočtu druhého kroku stanovení amorfní fáze</i>	66
<i>Obr. 42 Určení amorfní fáze – výpočet přímek (PB 0110M _ 1000V)</i>	66
<i>Obr. 43 Určení amorfní fáze – korekce pro iPB (PB 0110M _ 1000V)</i>	68
<i>Obr. 44 Diagram výpočtu posledního kroku stanovení amorfní fáze</i>	68
<i>Obr. 45 Určení amorfní fáze – automatický režim pro iPB (PB 0110M _ 1000V)</i>	69
<i>Obr. 46 Uspořádání tabulky určení fáze a pozice peaku ve výpočtu</i>	72
<i>Obr. 47 Graf sumarizace (PB 0110M _ 1000V)</i>	76
<i>Obr. 48 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0110M)</i>	79
<i>Obr. 49 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0110M)</i>	79
<i>Obr. 50 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0300M)</i>	81
<i>Obr. 51 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0300M)</i>	81
<i>Obr. 52 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 0400M)</i>	83
<i>Obr. 53 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 0400M)</i>	83
<i>Obr. 54 Velikost krystalické fáze [%] na čase [h] (PB 8640M)</i>	86
<i>Obr. 55 Množství fáze I [%] na čase [h] (PB 8640M)</i>	86
<i>Obr. 56 Srovnání vypočteného množství fáze I, z prvních peaků (I_{110}, I_{200}) a ze všech peaků (I_c), na čase (PB 0300M)</i>	88

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Typické hodnoty krystalinity a hustoty u vybraných polymerů [1]</i>	7
<i>Tab. 2 Stejnoseměrná vodivost vybraných polymerů (dle W. Oburgera) [28]</i>	15
<i>Tab. 3 Odolnost polybutenu – 1 vůči chemikáliím [8]</i>	20
<i>Tab. 4 Krystalické struktury isotaktického polybutenu – 1 [9]</i>	21
<i>Tab. 5 Srovnání vlastností vybraných materiálů [7]</i>	28
<i>Tab. 6 Vztah mezi chybou I. druhu α a chybou II. druhu β [27]</i>	36
<i>Tab. 7 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0110M [32]</i>	40
<i>Tab. 8 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0300M [33]</i>	41
<i>Tab. 9 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 0400M [34]</i>	42
<i>Tab. 10 Fyzikální, mechanické a teplotní vlastnosti PB 8640M [35]</i>	43
<i>Tab. 11 Tloušťka vzorků podrobených vlivu elektrického pole</i>	45
<i>Tab. 12 Výsledky základní popisné statistiky</i>	48
<i>Tab. 13 Výsledky testu normálního rozdělení</i>	49
<i>Tab. 14 Výsledky Grubbsova testu odlehlých hodnot</i>	50
<i>Tab. 15 Tabulka výpočtů upřesňující podíl amorfni fáze pro iPB – 1</i>	67
<i>Tab. 16 Porovnání metodiky výpočtu pro množství amorfni fáze A [%]</i>	70
<i>Tab. 17 Porovnání metodiky výpočtu pro množství fáze I [%]</i>	72
<i>Tab. 18 Porovnání metodiky výpočtu pro šířku peaků 2Θ [°]</i>	74
<i>Tab. 19 Porovnání výpočtu velikosti krystalitu dle Scherrerovy rovnice [Å]</i>	75
<i>Tab. 20 PB 0110M – výsledky naměřených dat</i>	78
<i>Tab. 21 PB 0110M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]</i>	78
<i>Tab. 22 PB 0300M – výsledky naměřených dat</i>	80
<i>Tab. 23 PB 0300M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]</i>	80
<i>Tab. 24 PB 0400M – výsledky naměřených dat</i>	82

<i>Tab. 25 PB 0400M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]</i>	82
<i>Tab. 26 PB 8640M – výsledky naměřených dat</i>	84
<i>Tab. 27 PB 8640M – výsledky naměřených dat (pokračování)</i>	85
<i>Tab. 28 PB 8640M – poločas přechodu $t_{0,5}$ fáze II na fázi I [h]</i>	85
<i>Tab. 29 Poločas přechodu $t_{0,5}$ [h] fáze II na fázi I</i>	87
<i>Tab. 30 Resistivita [$10^{11} \Omega\text{cm}$] vzorků</i>	87

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

iPB – 1	Isotaktický polybuten – 1	
PE	Polyetylen	
HDPE	Polyethylen lineární	
LDPE	Polyethylen rozvětvený	
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen	
PP	Polypropylen	
XLPE	Sesíťovaný polyethylen	
TEFLON	Polytetrafluoretylen	
TiCl ₃	Chlorid titanitý	
TiCl ₄	Chlorid titaničitý	
H_0	Nulová hypotéza	
H_A	Alternativní hypotéza	
V	Celkový objem	[cm ³]
V _a	Objem amorfní fáze	[cm ³]
V _x	Objem krystalické fáze	[cm ³]
X	Krystalinita	[1]
A	Amorfní podíl	[1]
S _A	Obsah amorfní fáze	[au ²]
S	Celkový obsah vyhodnocovaného záznamu	[au ²]
t _{0,5}	Poločas přechodu	[h]
ΔG	Krystalizační volná energie	[J]
ΔG _v	Měrná krystalizační volná energie neohraničeného krystalu	[Jm ⁻³]
σ	Povrchová volná energie; napětí v tahu	[Jm ⁻² ; MPa]

\bar{x}	Bodový odhad aritmetického průměru	[mm]
B_H	Horní mez vnější hradby	[mm]
B_D	Dolní mez vnější hradby	[mm]
\tilde{x}	Medián	[mm]
Q_1	1. kvartil	[mm]
Q_3	3. kvartil	[mm]
IQR	Interkvartilové rozpětí	[mm]
R	Rozpětí	[mm]
x_{\min}	Minimální hodnota	[mm]
x_{\max}	Maximální hodnota	[mm]
s	Výběrová směrodatná odchylka	[mm]
a	Výběrová šikmost	[1]
b	Výběrová špičatost	[1]
V_x	Variační koeficient	[%]
α	Možnost omylu	[%]
K	Tvarový součinitel	[1]
L	Velikost krystalitu	[Å]
β	Šířka peaku	[rad]
λ	Vlnová délka	[Å]
Θ	Difrakční úhel	[°]
y_{pi}	Velikost pozadí ve zvoleném místě	[au]
k	Směrnice přímky, konstanta dle kroku výpočtu	[1]
q	Průsečík přímky s osou y	[1]
x_i	Pozice bodu v ose X	[°]

y_i	Pozice bodu v ose Y	[au]
y_{mpi}	Velikost přímky definující pozadí v kroku n a místě x_i	[au]
z_i	Rozdíl mezi naměřenými a vypočtenými daty	[au]
m	Souřadnice vrcholu v ose X pro rovnici paraboly	[°]
n	Souřadnice vrcholu v ose Y pro rovnici paraboly	[au]
	Počet hodnot výběrového souboru	[1]
	Řád reflexe	[1]
p	Parametr paraboly	[1]
m	Index zvolené paraboly (1 až 7)	[1]
y_{mai}	Velikost amorfní fáze v daném místě x_i	[1]
s_m	Počátek zvolené paraboly	[1]
k_m	Konec zvolené paraboly	[1]
t_m	Střed zvolené paraboly	[1]
z_m	Zaoblení zvolené paraboly	[1]
p_m	Posun zvolené paraboly	[1]
y_i	Hodnota regresní funkce ve zvoleném bodě	[1]
$\beta_0; \beta_1$	Teoretické regresní parametry	[1]
$b_0; b_1$	Odhady regresních parametrů	[1]
N	Počet hodnot základního souboru	[1]
I	Procento fáze I z prvních peaků	[%]
I_c	Procento fáze I ze všech peaků	[%]
I_V	Procento fáze I z celého objemu vzorku	[%]
I_{110}	Velikost peaku v pozici cca 10°	[au]

I_{300}	Velikost peaku v pozici cca 17,5°	[au]
I_{220}	Velikost peaku v pozici cca 20°	[au]
I_{200}	Velikost peaku v pozici cca 12°	[au]
I_{220}	Velikost peaku v pozici cca 17°	[au]
I_{213}	Velikost peaku v pozici cca 18,5°	[au]
I_{300}	Velikost peaku v pozici cca 22,5°	[au]
L_{110}	Šířka krystalitu dle Scherrerovy rovnice v pozici cca 10°	[Å]
L_{200}	Šířka krystalitu dle Scherrerovy rovnice v pozici cca 12°	[Å]
T_m	Teplota tání polymeru	[°C]
a, b, l	Velikost krystalu	[m]
χ	Vodivost polymeru	[$\Omega^{-1}cm^{-1}$]
R	Elektrický odpor polymeru	[Ω]
ε	Relativní prodloužení	[%]
\varnothing	Průměr trubky	[mm]
t	Uplynulý čas	[h]