

# **Studium fázové transformace v poly(1-butenu) mechanickou analýzou.**

Bc. Stanislav Plško

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Stanislav Plško**

Osobní číslo: **T14482**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Studium fázové transformace v poly(1-butenu) mechanickou analýzou**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše.
2. Příprava vzorků vstřikováním a lisováním.
3. Analýza vzorků mechanickými zkouškami.
4. Strukturní analýza vzorků pomocí Rentgenové difrakce.
5. Zhodnocení naměřených údajů a vyvození závěrů.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Dle doporučení vedoucího diplomové práce.**
2. Chvátalová L, Beníček L, Berková K, Čermák R, Obadal M, Verney V, Commereuc S. Effect of Annealing Temperature on Phase Composition and Tensile Properties in Isotactic Poly(1-butene). Journal of Applied Polymer Science 2011, Vol. 124, pp. 3407-3412.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**15. ledna 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**20. května 2016**

Ve Zlíně dne 22. února 2016



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



doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: PLŠKO STANISLAV

Obor: MAT. INŽENÝRSTVÍ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 1.5. 2016

  
.....

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

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

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

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Podstatou tejto diplomovej práce je štúdium fázovej transformácie v PB-1 mechanickými analýzami. Teoretická časť sa zaoberá PB-1, hlavne jeho vlastnosťami a fázovými štruktúrami. Taktiež teoretická časť pojednáva o mechanických a RTG analyzátoroch, ktoré boli použité v praktickej časti diplomovej práce. Praktická časť sa zaoberá prípravou vzoriek a vyhodnocovaním nameraných údajov. Bolo dokázané, že vplyv rôznych mechanických namáhání a ich intenzít má výrazný podiel na rýchlosť transformácie do fázy I a taktiež tieto mechanické vplyvy veľkou mierou prispievajú k odlišnému vývoju mechanických vlastností.

Kľúčová slova: polybuten-1, polymorfizmus, transformácia z fázy II do fázy I, mechanické skúšky, vplyv mechanickej deformácie

## **ABSTRACT**

The focus of this thesis is the study of PB-1 phase transformation by employing mechanical analyses. The theoretical part addresses the properties and phase structures of PB-1. The theoretical part also discusses mechanical and RTG analyzers used for the practical part of this thesis. The practical part of this thesis addresses the preparation of samples and evaluation of data gathered from the analysis. It has been shown that the influence of various intensities of mechanical stress has a significant contribution to the speed of transformation to phase I, and that these mechanical influences greatly contribute to different development of mechanical properties.

Keywords: poly(1-butene), polymorphism, transformation from phase I to phase II, mechanical tests, effect of mechanical deformation

Rád by som sa poďakoval vedúcemu diplomovej práce Ing. Ľubomírovi Beníčkovi, Ph.D. za jeho odborné rady a trpezlivosť. Taktiež by som sa chcel poďakovať Ing. Jiřímu Kalousovi za jeho technickú podporu pri riešení problémov.

Newton Isaac:

„Ani jeden veľký objav sa nezrodil bez smelého odhadu.“

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická, nahraná do IS/STAG sú totožné.

# OBSAH

ÚVOD.....	11
<b>I</b> <b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1</b> <b>POLYMORFIZMUS</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b> <b>IZOTAKTICKÝ POLYBUTÉN - 1</b> .....	<b>14</b>
2.1    HISTÓRIA PB-1.....	14
2.2    ZÁKLADNÉ CHARAKTERISTIKY A VÝROBA PB-1 .....	15
2.3    TECHNICKO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI PB-1 .....	16
2.4    KRYŠTALICKÉ FORMY PB-1 .....	16
2.4.1    Kinetika kryštalizácie z taveniny iPB na kryštalickú konformáciu II .....	18
2.4.2    Kinetika transformácie z kryštalickej formy II na formu I.....	19
2.4.3    Vývoj jednotlivých kryštalických modifikácií v PB-1 .....	20
2.5    KRYŠTALICKÉ MODIFIKÁCIE VYBRANÝCH POLYOLEFINOV.....	21
<b>3</b> <b>ZÁKLADNÉ DRUHY NAMÁHANIA</b> .....	<b>22</b>
3.1    HOOKOV ZÁKON .....	22
3.2    ŠPECIFICKY VYBRANÉ DRUHY ZÁKLADNÉHO NAMÁHANIA .....	23
3.2.1    Namáhanie ťahom .....	23
3.2.2    Namáhanie ohybom.....	24
<b>4</b> <b>MECHANICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLOV</b> .....	<b>26</b>
4.1    POPIS JEDNOTLIVÝCH ÚSEKOV ŤAHOVO DIAGRAMU.....	27
4.2    KINETIKA POLYMÉRNÝCH REŤAZCOV PRI MECHANICKOM NAMÁHANÍ .....	28
4.3    VPLYV PÔSOBENIA RÔZNYCH DEFORMAČNÝCH RÝCHLOSTÍ NA VÝVOJ ELASTICKÉHO MODULU $E$ V SEMI-KRYŠTALICKÝCH POLYMÉROCH.....	29
<b>5</b> <b>DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA</b> .....	<b>33</b>
5.1    TEÓRIA PRUŽNOSTI.....	33
5.2    PODSTATA DMA .....	34
5.2.1    Viskoelastické správanie sa materiálu pri dynamicko-mechanickej analýze.....	38
5.2.2    Materiálové charakteristiky získané pomocou DMA.....	39
<b>6</b> <b>CHARAKTERIZÁCIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ V PB-1 PRI PÔSOBENÍ VONKAJŠÍCH ČINITEĽOV</b> .....	<b>40</b>



6.1	VPLYV IZBOVEJ TEPLoty NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI PB-1 .....	40
6.2	VPLYV PLNIVA (SADZE) NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI PB-1.....	44
6.3	VPLYV RÔZNYCH TEPLÔT NA VÝVOJ FYZIKÁLNYCH A MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POČAS FÁZOVEJ TRANSFORMÁCIE V POLY(1-BUTÉNE) .....	45
6.4	ZMENY FÁZOVÉHO ZLOŽENIA A VLASTNOSTÍ V ŤAHU V POLY(1- BUTÉNE) VPLYVOM RÔZNYCH TEPLÔT .....	45
<b>7</b>	<b>HODNOTENIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV .....</b>	<b>47</b>
7.1	RÖNTGENOVÉ ŽIARENIE.....	47
7.2	BRAGGOVA ROVNICA .....	48
7.3	STANOVENIE KRYŠTALINITY POMOCOU RÖNTGENOGRAFIE.....	50
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>CIEĽ PRÁCE .....</b>	<b>52</b>
<b>9</b>	<b>POUŽÍVANÝ MATERIÁL .....</b>	<b>53</b>
<b>10</b>	<b>PRÍPRAVA VZORIEK .....</b>	<b>54</b>
10.1	LISOVANIE VZORIEK .....	54
10.2	VSTREKOVANIE VZORIEK .....	57
<b>11</b>	<b>VYHODNOCOVANIE VZORIEK .....</b>	<b>58</b>
11.1	ŤAHOVÁ SKÚŠKA.....	58
11.2	DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA .....	59
11.3	RÖNTGENOGRAFICKÝ DIFRAKTOMETER.....	59
<b>12</b>	<b>VYHODNOCOVANIE RTG MERANIA .....</b>	<b>61</b>
12.1	VYHODNOCOVANIE OBSAHU FÁZY I .....	61
<b>13</b>	<b>ANALÝZA VÝSLEDKOV .....</b>	<b>62</b>

13.1	REFERENČNÉ STANOVENIE RÝCHLOSTI TRANSFORMÁCIE NA FÁZU I BEZ PÔSOBENIA MECHANICKÉHO NAMÁHANIA .....	62
13.2	VÝVOJ OBSAHU FÁZY I VPLYVOM PÔSOBENIA RÔZNYCH RÝCHLOSTÍ ODŤAHU ČELUSTÍ PRI ŤAHOVEJ SKÚŠKE .....	63
13.3	VPLYV RÝCHLOSTI ODŤAHU ČELUSTÍ NA VÝVOJ MODULU PRUŽNOSTI E .....	65
13.4	VPLYV RÝCHLOSTI ODŤAHU ČELUSTÍ NA VÝVOJ POMERNÉHO PREDLŽENIA PRI PRETRHNUTÍ .....	67
13.5	VPLYV PÔSOBENIA KMITAVÉHO DYNAMICKÉHO NAMÁHANIA NA VÝVOJ ELASTICKÉHO MODULU E' .....	69
13.6	VPLYV PÔSOBENIA KMITAVÉHO DYNAMICKÉHO NAMÁHANIA NA VÝVOJ $TG\Delta$ .....	70
13.7	VPLYV PÔSOBENIA RÔZNYCH FREKVenciÍ KMITAVÉHO NAMÁHANIA NA VÝVOJ ELASTICKÉHO MODULU E' .....	71
13.8	VPLYV PÔSOBENIA RÔZNYCH FREKVenciÍ KMITAVÉHO NAMÁHANIA NA VÝVOJ $TAN\Delta$ .....	73
13.9	ZHRŇUJÚCE TABUĽKY .....	75
	<b>ZÁVER .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>85</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>87</b>
	<b>ZOZNAM GRAFOV .....</b>	<b>89</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>90</b>

## ÚVOD

Človek je už od dávnych čias súčasťou prírody a zároveň jej žiakom. Začal z nej využívať zdroje a zároveň prvotne získané vedomosti. Postupom času, človek začal používať prírodný materiál a vylepšovať ho.

Ľudskú históriu je možné rozdeliť do niekoľkých časových úsekov. Tieto časové úseky sú považované za veľký krok pre ľudstvo a sú spojené s materiálom, ktorý bol v tej dobe najviac využívaný. Prvou významnou materiálovou dobou je doba kamenná, neskôr to bola doba bronzová a doba železná. Dnešnú dobu by sme mohli pomenovať dobou polymérov. Nemožno však povedať, že v minulosti ľudia nepoznali polymérne materiály, ba naopak, boli do veľkej miery využívané ako napr. celulóza, vosk, hodváb, prírodný kaučuk a mnohé ďalšie, len tieto materiály nedokázali spracovávať tak ako sú spracovávané dnes.

V roku 1835 bol vyrobený prvý syntetický polymérny materiál s označením PVC (polyvinylchlorid). Jeho priemyselná výroba začala až v roku 1925 firmou Farbenindustrie. Jeho komerčný názov bol igelit [1].

Od polovice 19. storočia nastal obrovský prevrat vo výskume a výrobe polymérnych materiálov. V súčasnosti na trhu existuje veľké množstvo plastových materiálov, ktoré sa uplatňujú v celom spektre aplikácií. Tieto materiály sa navzájom od seba líšia cenou a mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami. Mnohé z nich ešte nie sú úplne preskúmané a preto sú cieľom ďalšieho výskumu. Medzi tieto polymérne materiály sa zaraďuje aj člen z rodiny polyolefinov, PB-1. Jeho polymorfizmus úzko súvisí s vývojom jeho mechanicko-fyzikálnych vlastností. Tieto vlastnosti sú pre priemysel veľmi dôležité.

Verím, že mojou snahou prispem k objasneniu neznámych pri tomto materiále, čo môže mať za následok jeho širšie uplatnenie na trhu.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 POLYMORFIZMUS

Polymorfizmus v náuke o materiáloch hovorí o existencii viacerých foriem alebo kryštalických štruktúrach tuhého materiálu s rovnakým chemickým zložením. V podstate pojednáva o tom, že ten istý materiál môže existovať vo viacerých štruktúrnych formách. Polymorfizmus popisuje rôznorodé usporiadanie rovnakých druhov molekúl v základnej kryštálovej jednotke materiálu. Ak sa v štruktúre nachádza len jeden chemický prvok, tak vzniknuté rozličné štruktúry sa nazývajú ako alotropické modifikácie. Príkladom je diamant a grafit. Tieto dva materiály sú alotropickou modifikáciou uhlíka. Polymorfizmus môžeme prakticky nájsť v akomkoľvek kryštalickom materiále, ako sú polyméry, minerály, kovy, organické zlúčeniny. Za správnych podmienok, môžu takmer všetky semikryštalické polyméry tvoriť rôzne polymorfné štruktúry [2].

Kryštalické modifikácie sú značne ovplyvnené vonkajšími činiteľmi ako sú tlak a teplota. Každá z týchto modifikácií je v určitom tlakovom a teplotnom intervale stabilná. Pri prekročení spomínaného intervalu dochádza k zmene štruktúry, teda k polymorfizmu. Jedným z príkladov je PB-1, ktorý pri vytuhnutí taveniny získava nestabilnú formu s tetragonálnou mriežkou, ktorá sa špirálovou konformáciou  $11_3$ . Pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku samovoľne mení svoju štruktúru, ktorá sa vyznačuje špirálovou konformáciou  $3_1$  a je stabilná [3].

## **2 IZOTAKTICKÝ POLYBUTÉN - 1**

### **2.1 História PB-1**

Izotaktický PB-1 bol po prvý krát syntetizovaný v roku 1954. Jeho výroba začala až v roku 1960 v Nemeckej spolkovej republike firmou Hüls. Bol označený komerčným názvom Vestolen BT. Aj na americkom kontinente bola priemyselná výroba PB-1 rozšírená a nezaostávala za Európou. Jednou z prvých firiem v Amerike, ktorá vo väčšom množstve vyrábala tento materiál bola firma Witco Chemical Corporation. V roku 1977 firma Shell Chemicals USA, ktorá bola dcérskou spoločnosťou firmy Shell Oil Company, odkúpila firmu Witco Chemical Corporation. Bol spustený investičný program na zlepšenie kvality výrobkov a zvýšenie výrobnnej kapacity až o 27 kt za jeden rok. Začiatkom 21.storočia bola v Holandsku založená firma s názvom Basell Polyolefines. Dnes je táto firma považovaná za jednu z najvýznamnejších firiem na svete vo výrobe polyolefinov [1, 4].

## 2.2 Základné charakteristiky a výroba PB-1

PB-1 je termoplastický materiál, ktorý patrí do veľkej rodiny polyolefinov. Tento materiál sa môže vyskytovať v dvoch izomerických formách a to podľa toho, kde sa nachádza dvojité väzba uhlíka v monomérskej jednotke. Ak sa nachádza medzi prvým a druhým atómom uhlíka v molekule, potom je jeho korektný názov polybutén-1. V prípade rozvetvenej monomérskej molekuly, výsledným produktom je polyizobutylén (PIB). Zaujímavosťou je, že PIB vyrobený z alternatívnej izomerickéj monomérskej formy je nekryštalický, pričom obsah kryštalinit pri PB-1 je okolo 50 % [5, 6].

Polymerizácia PB-1 prebieha v rozpúšťadle, v ktorom sú prítomné Ziegler-Nattove katalyzátory. Pri tomto spôsobe polymerizácia je možné vyrábať tento polymér pri relatívne nízkych tlakoch [5].

„Vyrába sa podobne ako PP za vzniku prevažne izotaktického polyméru. Podobne ako pri výrobe PP sa taktiež odstraňuje ataktický podiel a katalyzátor sa rozkladá. PB-1 má približne desať krát vyššiu molekulovú hmotnosť HDPE. Je charakteristický tým, že sa môže vyskytovať v troch rôznych kryštalických modifikáciách. Pre priemyselné využitie je najdôležitejší prechod z fázy II do fázy I a to vďaka tomu, že fáza I je stabilná a má podstatne lepšie mechanické vlastnosti než fáza II [1].“

„Mimoriadne vysoká molekulová hmotnosť v spojení s kryštalinitou je príčinou výbornej odolnosti korózii pod napätím a tečením. Najčastejším produktom výroby z tohto materiálu sú trubky. Trúbky z PB-1 majú menšiu hrúbku steny s porovnaním PE alebo PP vďaka jeho vlastnostiam. Taktiež tento materiál je húževnatejší pri izbových teplotách ako PP. Pri nízkych teplotách však jeho húževnatosť výrazne klesá. Dlhodobo odoláva teplote 90°C. Jeho chemická odolnosť a elektro-izolačné vlastnosti sú podobné ako pri ostatných polyolefínoch. V súčasnosti sa predpokladá rýchly rast jeho výroby a spotreby [1].“

PB-1, ktorý je bežne dostupný na trhu vysokú molekulovú hmotnosť, ktorá nadobúda hodnoty v rozmedzí 770 000 až do 3 000 000. Tieto hodnoty sú približne desať krát vyššie ako pri HDPE [9].

Vyznačuje sa taktiež výbornou znášanlivosťou voči PP, avšak znášanlivosť PE je výrazne horšia [7].

### 2.3 Technicko-mechanické vlastnosti PB-1

- Dlhodobá životnosť
- Rozmerová stálosť
- Vysoká odolnosť proti teplej vode (95 °C/0,6 MPa)
- Dobrá pružnosť aj pri nízkych teplotách
- Nízka teplota krehnutia
- Vysoká rázová pevnosť a odolnosť voči oderu

Tento materiál je vhodný k použitiu od teploty -10 °C. Potrubnému systému, ktorý je vyrobený z PB-1 nevadí zmrznutie vody v ňom. Pri potrubnom systéme vyrobenom z iPP by zmrznutie vody v ňom znamenalo popraskanie tohto systému [8].

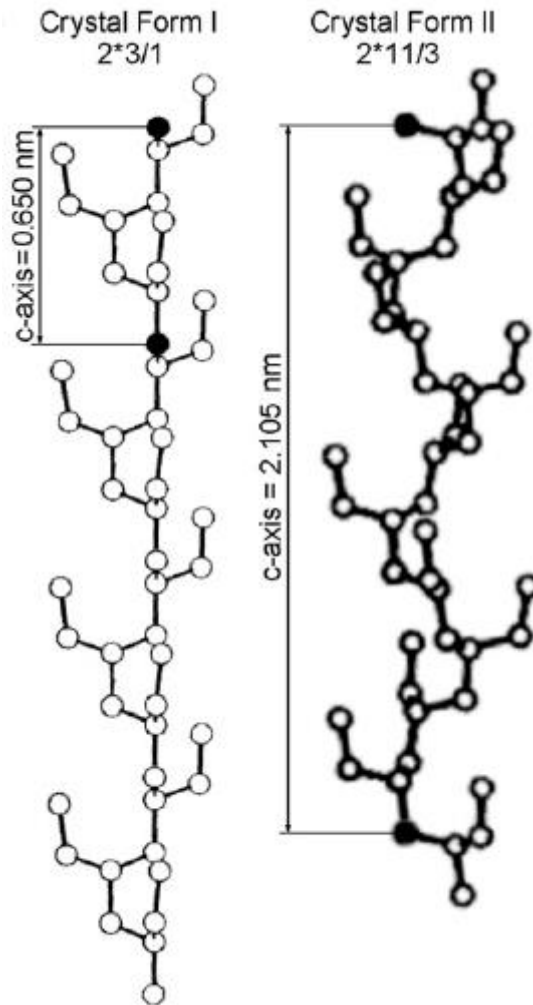
### 2.4 KRYŠŤALICKÉ FORMY PB-1

Polybutén-1 ako materiál vykazuje polymorfné správanie. Môže sa vyskytovať až v troch rôznych kryštalických modifikáciách. V odbornej literatúre sa tieto modifikácie označujú ako fázy I, II, III. Za najdôležitejší jav pri PB-1 sa považuje transformácia z fázy II do fázy I. Táto transformácia prebieha prakticky okamžite, pri vytuhnutí taveniny, pri izbovej teplote. Prakticky, ihneď po vytuhnutí taveniny sa štruktúra PB-1 nachádza vo fázy II. Táto fáza je charakterizovaná ako metastabilná tetragonálna fáza, ktorá predstavuje špirálovú konformáciu  $11_3$ . Jej hustota je približne  $\rho_{II}$  je 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Vzhľadom k tomu, že táto fáza je nestabilná sa pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku začne transformovať na stabilnú fázu, ktorú označujeme ako fázy I. Táto fáza predstavuje rhombickú formu so špirálovou konformáciou  $3_1$ . Jej hustota je približne  $\rho_I$  0,951 g/cm<sup>3</sup>. Spomínaná transformácia má za následok žiaduce fyzikálne a mechanické zmeny vlastností. Pozoruhodnou zmenou je zmena teploty tavenia z 120 °C na 135 °C. Transformáciu je možné urýchliť aplikáciou tlaku len niekoľko stoviek barov. Forma III bola pozorovaná pri vyzrážaní s istými rozpúšťadlami. Hustota III má podobnú hodnotu ako fáza II. Fáza I' a II' sú úzko spätá s kryštalizáciou pod tlakom. Páni Nakafuka a Miyaki študovali vplyv tlaku na



správanie kryštalizácie izotaktického polybuténu-1 a zistili, že kryštalizácia z taveniny pod vysokým tlakom vytvára stabilnú formu I'. Táto forma vykazuje rovnaký röntgenový difrakčný obrazec ako forma I. Fáza I' má podstatne nižšiu teplotu tavenia ako fáza I a to len 96 °C oproti 135 °C pri atmosferickom tlaku. Pri kryštalizácii a tlaku vyššom ako dva bary vznikajú formy I' a II'. Ďalšími pozorovaniami bolo zistené, že forma II' vykazuje rovnaký röntgenový difrakčný obrazec ako forma II, ale má nižšiu teplotu tavenia ako forma II. Forma II' je metastabilná pri atmosferickom tlaku a tak sa transformuje do stabilnejšej formy I' pri pôsobení izbovej teploty [10].

V PB-1 sa nachádzajú dva typy amorfných fáz. Sú to fázy s označením MAF a RAF. Fáza MAF (mobile amorphous phase), Táto fáza je vysoko nestála. Druhým typom je fáza RAF (rigid-amorphous fractions), predtým sa táto fáza nazývala ako amorfná fáza s kryštalickými defektami. Je to fáza podstatne stabilnejšia ako fáza MAF, pretože obsahuje neúplne skryštalizované molekuly [11].



Obrázok 1 Grafické znázornenie kryštalickej štruktúry II a I PB-1 [11]

#### 2.4.1 Kinetika kryštalizácie z taveniny iPB na kryštalickú konformáciu II

Medzi najvýznamnejšie formy PB-1, patria formy I, II. Po kryštalizácii z taveniny iPB získa štruktúru tetragonálnu so špirálovou konformáciou  $11_3$ . Táto forma je označovaná ako forma II. Na rozdiel od iPP je tvorba mezofázy PB-1 väčšinou heterogénna. Experimentálne bolo zistené, že homogénna nukleácia prebieha pri teplotách okolo 270 K, čo je približne o 140 K menej ako teplota tavenia  $T_m$  [12].

Celkovo je možné zhrnúť kryštalovú morfológiu iPB do štyroch teplotných rozsahov:

1. Pod bodom tavenia  $T_m$  sa nachádza akási teplotná medzera, pri ktorej je tavenina metastabilná a nemôže dôjsť k rastu kryštálov.
2. Pri teplote približne 363 K sa nachádza oblasť, v ktorej sa aktivuje malé množstvo heterogénnych kryštalizačných zárodokov. Tieto zárodky sú početne značne obmedzené a objavujú sa len veľmi sporadicky v čase, čo vedie k vzniku veľkých sférolitov.
3. Pri teplote nižšej ako 343 K začína prebiehať podstatne intenzívnejšia kryštalizačná nukleácia, čo má za následok vznik veľkého množstva malých, ale dobre vytvorených sférolitov.
4. Pri teplotách od 270 K až po teplotu skelného prechodu  $T_g$ , čo predstavuje 249 K nastáva homogénna nukleácia [13, 14].

Pozorovaniami na optickom mikroskope sa zistilo, že lineárna závislosť rýchlosti rastu sférolitov na čase bola najvyššia pri teplote 333 K [15].

#### 2.4.2 Kinetika transformácie z kryštalickej formy II na formu I

Transformácia z metastabilnej fázy II do stabilnej fázy I je proces, ktorý je veľmi významný pre oblasť priemyslu, pretože sa zlepšujú mechanické vlastnosti PB-1. Napr. vyššia tvrdosť, tuhosť a pevnosť. Tento proces je možné urýchliť rôznymi druhmi mechanického namáhania [16].

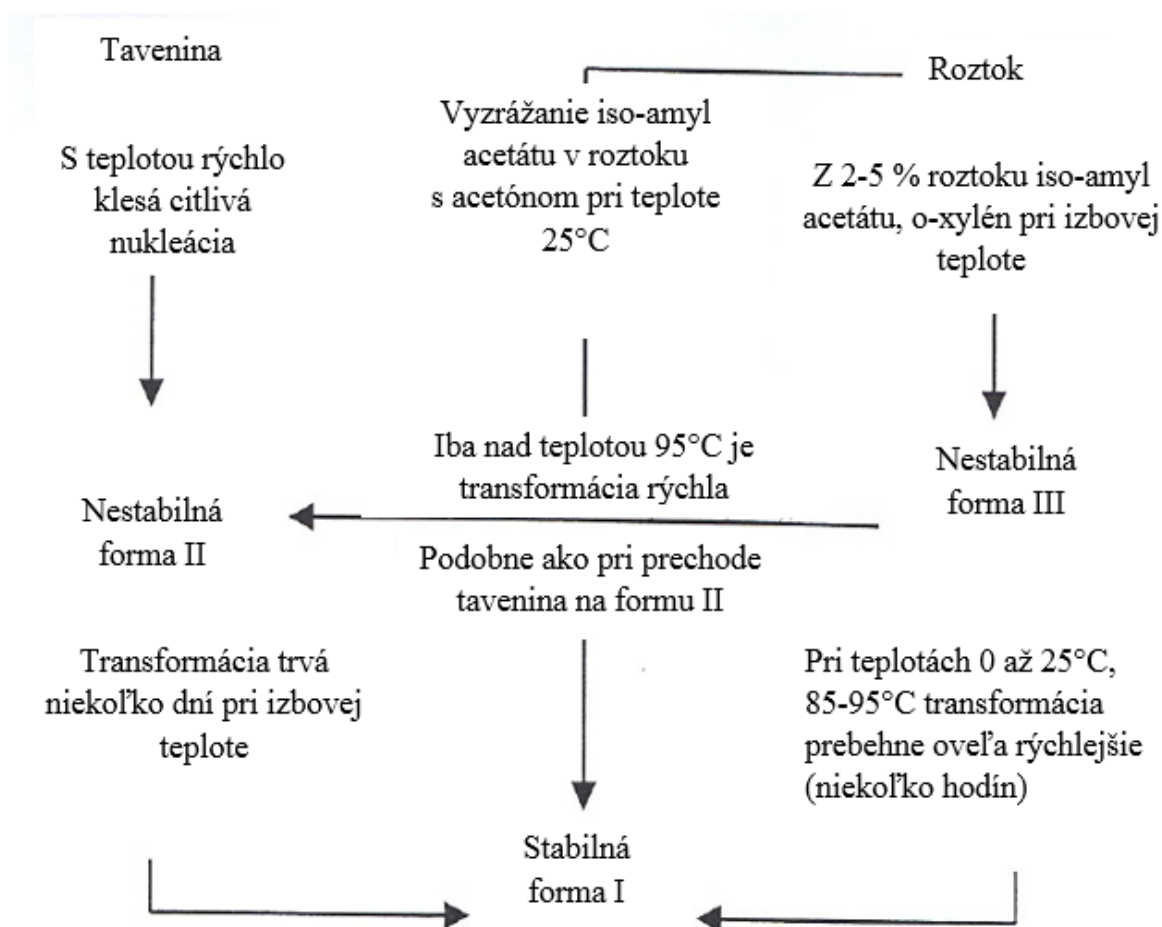
Transformácia sa začína vytvorením miest v kryštály a vyžaduje si prísun nových špirálových konformácií z okolitých kryštálov [17].

Tetragonálne štruktúry so špirálovou konformáciou  $11_3$  sú lokálne mobilné v celom rozsahu transformačných teplôt. Tieto reťazce sa predĺžia a následne sa hustejšie usporiadajú, čím vytvoria novú špirálovú konformáciu  $3_1$ . Tento polymorfný prechod sa nevyznačuje ani zmenou kryštalinit a ani zmenou kryštalickej morfológie [18].

Rigidná amorfná fáza bola výrazne ovplyvnená transformáciou, pričom kryštalinita ostáva prakticky nezmenená. Rigidná amorfná fáza zväčšila svoj obsah zo 40 % na 60 % z celkového obsahu amorfnej fázy [18].

Z doterajších poznatkov o transformácii PB-1 je zrejmé, že krátke segmenty špirály  $11_3$  sa nachádzajú aj v tavenine. Segmenty špirál  $3_1$  boli nájdené vo väčšom množstve v tavenine iPP a pri tavenine PB-1 boli nájdené taktiež, len v oveľa menšom množstve. Tento fakt a rigidita štruktúry špirály  $3_1$  sú pravdepodobne príčinou, prečo tavenina iPB kryštalizuje najprv do formy II a nie do formy I [11].

### 2.4.3 Vývoj jednotlivých kryštalických modifikácií v PB-1



Obrázok 2 Vývoj jednotlivých kryštalických modifikácií v PB-1 [22]

Obrázok 3 popisuje prechod z taveniny do fázy II a následne do fázy I a taktiež prechod z fázy III do fázy I. Pri vytuhnutí taveniny PB-1 získava konformáciu II. Pri pôsobení atmosférického tlaku a izbovej teploty, transformácia na fázu I trvá niekoľko dní. Pri izbovej teplote táto transformácia prebieha najrýchlejšie, naopak pri zvýšení alebo znížení teploty rýchlosť transformácie rapídne klesá. Tento proces je možné urýchliť mechanickým namáhaním [22].

Miera transformácie z fázy III na fázu I je pri zrovnateľnej teplote podstatne rýchlejšia ako pri transformácii z II na I. Proces transformácie z III na I je možné urýchliť pridaním prísad ako je benzoán sodný. Tento proces je ovplyvnený taktiež teplotou, pri klesajúcej teplote, klesá aj rýchlosť premeny. Naopak pri teplotách vyšších ako je teplota 96°C, fáza III prechádza do fázy I [22].

## 2.5 Kryštalické modifikácie vybraných polyolefinov

Polyolefiny sa vyznačujú svojim polymorfizmom. V tabuľke 1 sú rozpísané kryštalické modifikácie vybraných polyolefinov.

Tabuľka 1 Kryštalické formy a reťazcové konformácie vybraných polyolefinov

Názov polyméru	Kryštalická forma	Reťazcová konformácia
Polyetylén	Rombická	all trans
	Hexagonálna	all trans
	Monoklinická	all trans
Izotaktický polypropylén	$\alpha$ -forma	$3_1$ špirála
	$\beta$ -forma	$3_1$ špirála
	$\gamma$ -forma	$3_1$ špirála
Izotaktický polybutén-1	I-forma	$3_1$ špirála
	II-forma	$11_3$ špirála
	III-forma	$4_1$ špirála

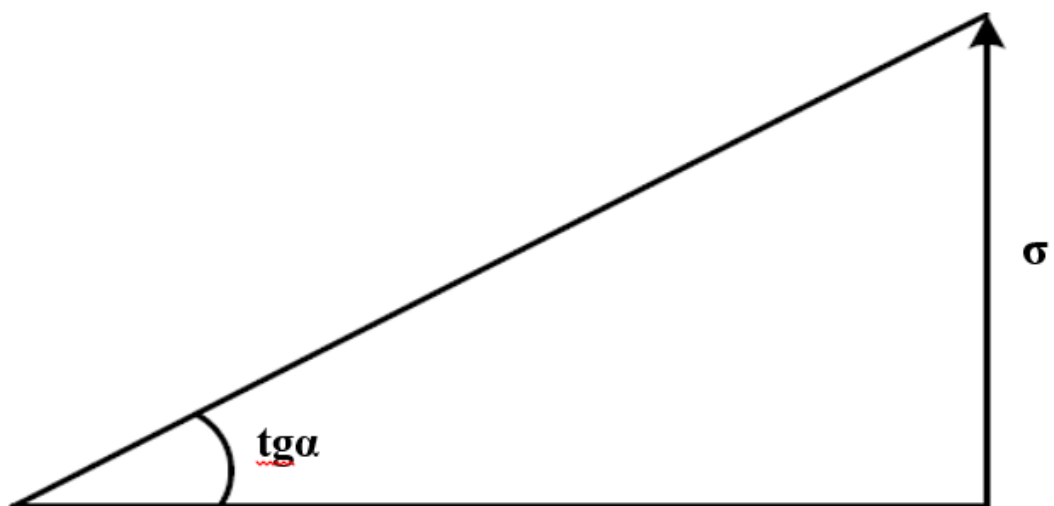
### 3 ZÁKLADNÉ DRUHY NAMÁHANIA

Medzi základné druhy namáhania patrí: ťah, tlak, šmyk, krut a ohyb. Tieto druhy namáhania rozlišujeme podľa napätí, ktoré vznikajú v telese v dôsledku vonkajšieho zaťaženia [19].

#### 3.1 Hookov zákon

„Pôsobením vonkajších síl sa teleso deformuje. Deformácia má za následok vznik vnútorných síl a im odpovedajúce napätie. Napätie je preto závislé od deformácie. Na tento vzájomný vzťah majú vplyv mechanické vlastnosti materiálu. Poznatky o mechanických vlastnostiach materiálov sa získavajú pri mechanických skúškach (experimentoch). Jednou z takýchto je trhacia ťahová skúška [20].“

Hookovým zákon je možné vyjadriť lineárnu závislosť normálového napätia a pomerného predĺženia do medze úmernosti  $R_u$ .



Obrázok 3 Závislosť normálového napätia na pomernom predĺžení [21]

Z ťahového diagramu je možné určiť modul pružnosti E v ťahu.

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E$$

kde:

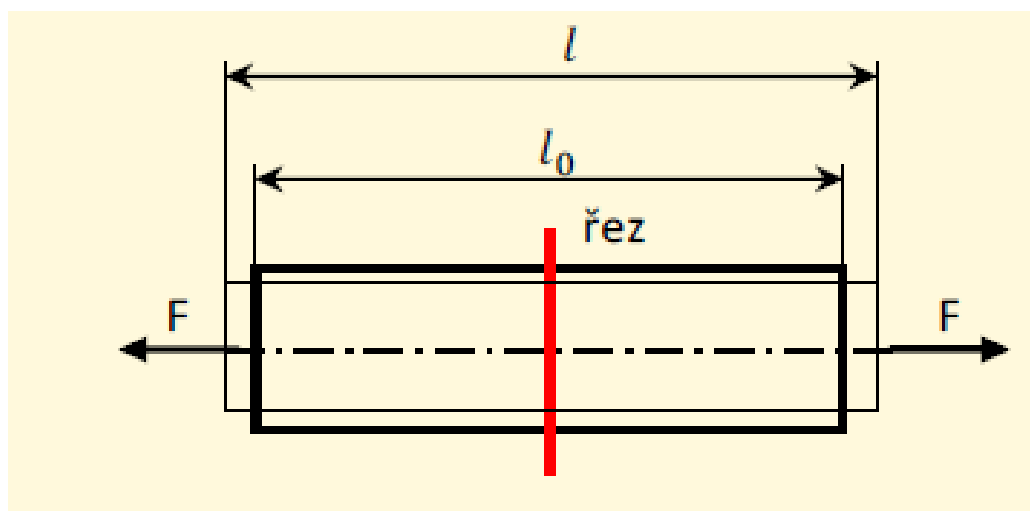
- $\sigma$  je normálové napätie [MPa]
- $\varepsilon$  je pomerné predĺženie [-]
- E modul pružnosti v ťahu [MPa].

### 3.2 Špecificky vybrané druhy základného namáhania

Nasledujúce druhy namáhania súvisia s hodnotiacimi mechanickými skúškami, ktoré boli použité v tejto diplomovej práci.

#### 3.2.1 Namáhanie ťahom

Namáhanie ťahom patrí medzi základné typy namáhania. Tento typ namáhania spôsobujú dve rovnako veľké sily s opačnou orientáciou, pričom ležia na spoločnom nositeľovi, ktorý je totožný s ťažiskovou osou daného priemeru materiálu [19].



Obrázok 4 Znázornenie vzorky zaťaženej ťahovou silou [19]

Pri ťahovom namáhaní pôsobia sily z prierezu von a naopak pri tlakovom namáhaní pôsobia sily do prierezu. Ak predpokladáme, že vnútorné sily, ktoré pôsobia v dostatočnej vzdialenosti od obidvoch koncov sú rovnako veľké, potom napätie je rovnomerne rozložené v celom priereze a jeho veľkosť môžeme určiť z nasledujúceho vzťahu

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

kde:

- N je normálová sila [N]
- S je obsah plochy prierezu materiálu [m<sup>2</sup>, mm<sup>2</sup>].

Ťahové namáhanie úzko súvisí s Hookovým zákonom. So zvyšujúcim sa pôsobiacim napätím sa zväčšuje aj pomerná deformácia.

Pomerná deformácia (predĺženie) je definované vzťahom

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

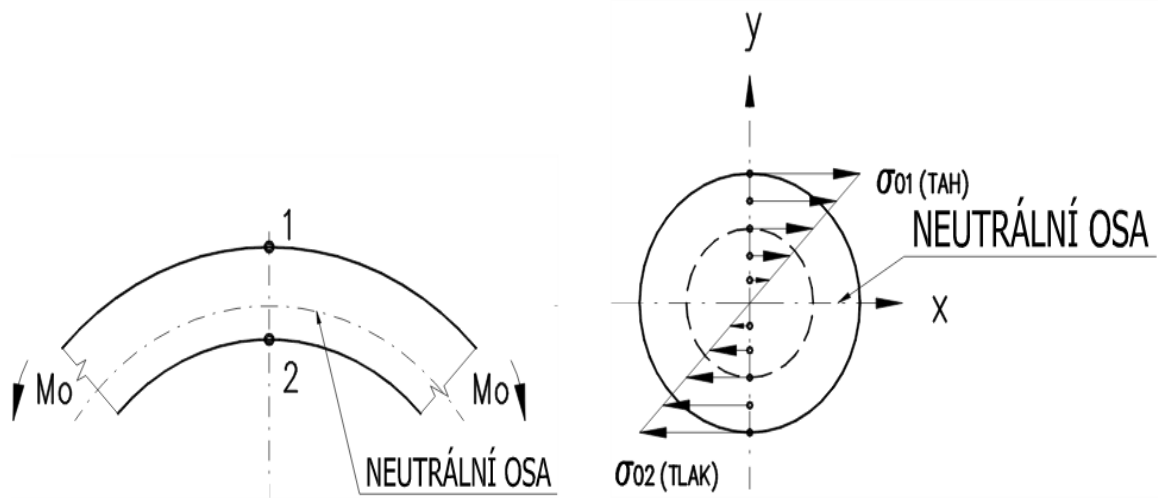
kde:

- $\Delta l$  je zmena rozmerov po deformácii, ktorá je definovaná ako rozdiel veľkostí rozmerov dĺžky po deformácii a pred deformáciou,
- $l$  je pôvodné veľkosť rozmerov pred deformáciou.

### 3.2.2 Namáhanie ohybom

„Taktiež ako ťah, aj ohyb patrí medzi základné typy namáhania. Ohyb je možné rozdeliť na ohyb rovinný a priestorový (šikmý). Vznikajúce vnútorné sily sú normálové (osové) sily N, priečne (posúvajúce) sily V, ohybové momenty M. Ak je ohybový moment M jedinou vnútornou silou vznikajúcou od vonkajšieho zaťaženia, potom hovoríme o čistom ohybe. Ak okrem ohybového momentu M, vzniká aj priečna sila V, potom hovoríme o priečnom ohybe [21].“



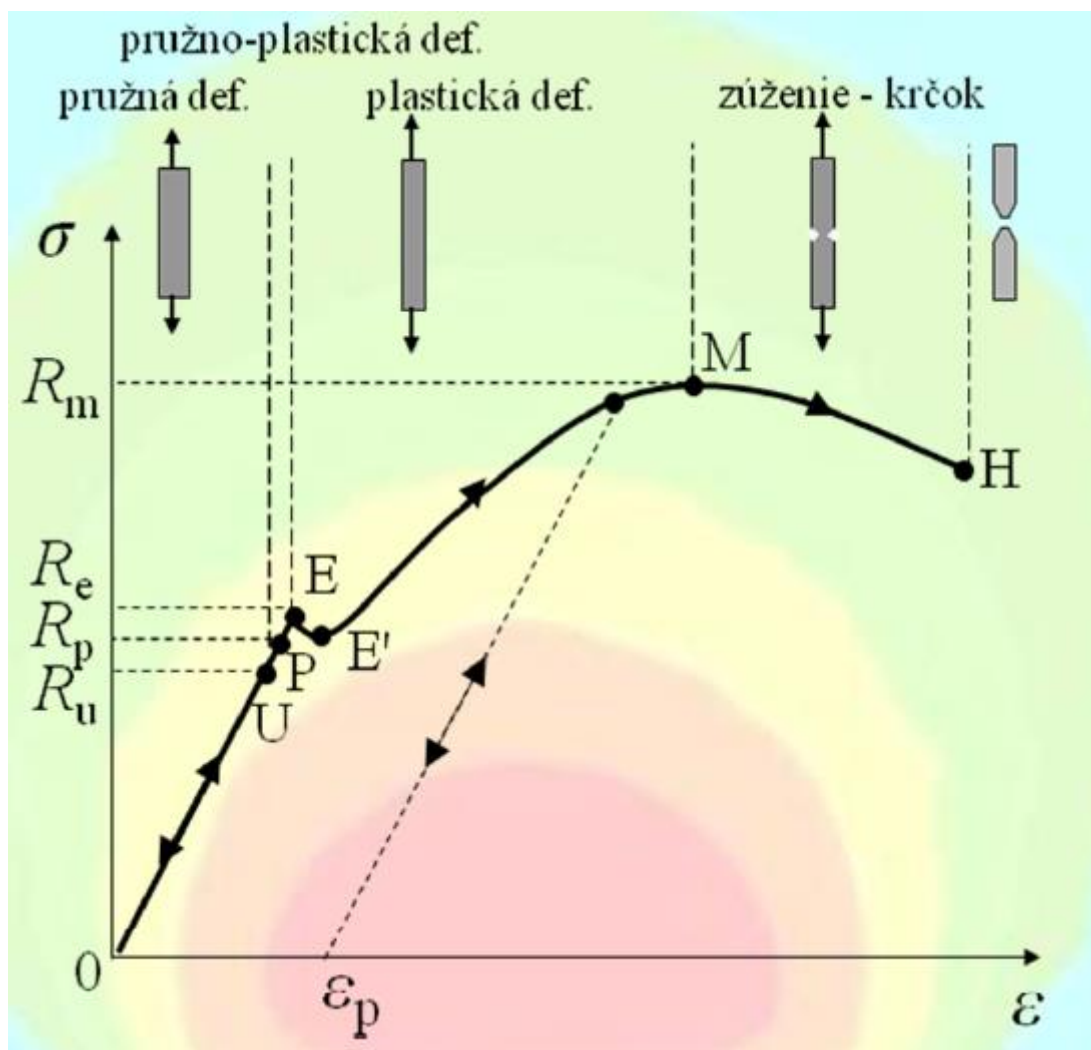


Obrázok 5 Pôsobenie momentu, tlaku a ťahu v priereze vzorky [24]

Z obrázku 5 je zrejmé, že pri vzorkách namáhaných ohybom je napätie rozložené nerovnomerne vzhľadom k prierezu vzorky. Ohybové namáhanie je v podstate kombinácia ťahového a tlakového namáhania. Povrchové časti vzorky sú namáhané väčším napätím, pričom smerom k neutrálnej osi veľkosť napätia klesá. Vonkajšia časť 1 je namáhaná ťahovým napätím a vnútorná časť 2 je namáhaná tlakovým napätím [25].

## 4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI MATERIÁLOV

Mechanické vlastnosti materiálov patria medzi najdôležitejšie charakteristiky konštrukčných materiálov, pričom sú zisťované experimentálne. Za základnú mechanickú skúšku je považovaná ťahová skúška, pričom jej výstupom je ťahový diagram. Pracovný ťahový diagram pozostáva z dvoch osí, pričom na osi x sa nachádza  $\varepsilon$  (pomerné predĺženie) a na osi y sa nachádza  $\sigma$  (normálové napätie) [21].



Obrázok 6 Ťahový diagram pre húževnatý materiál [21]

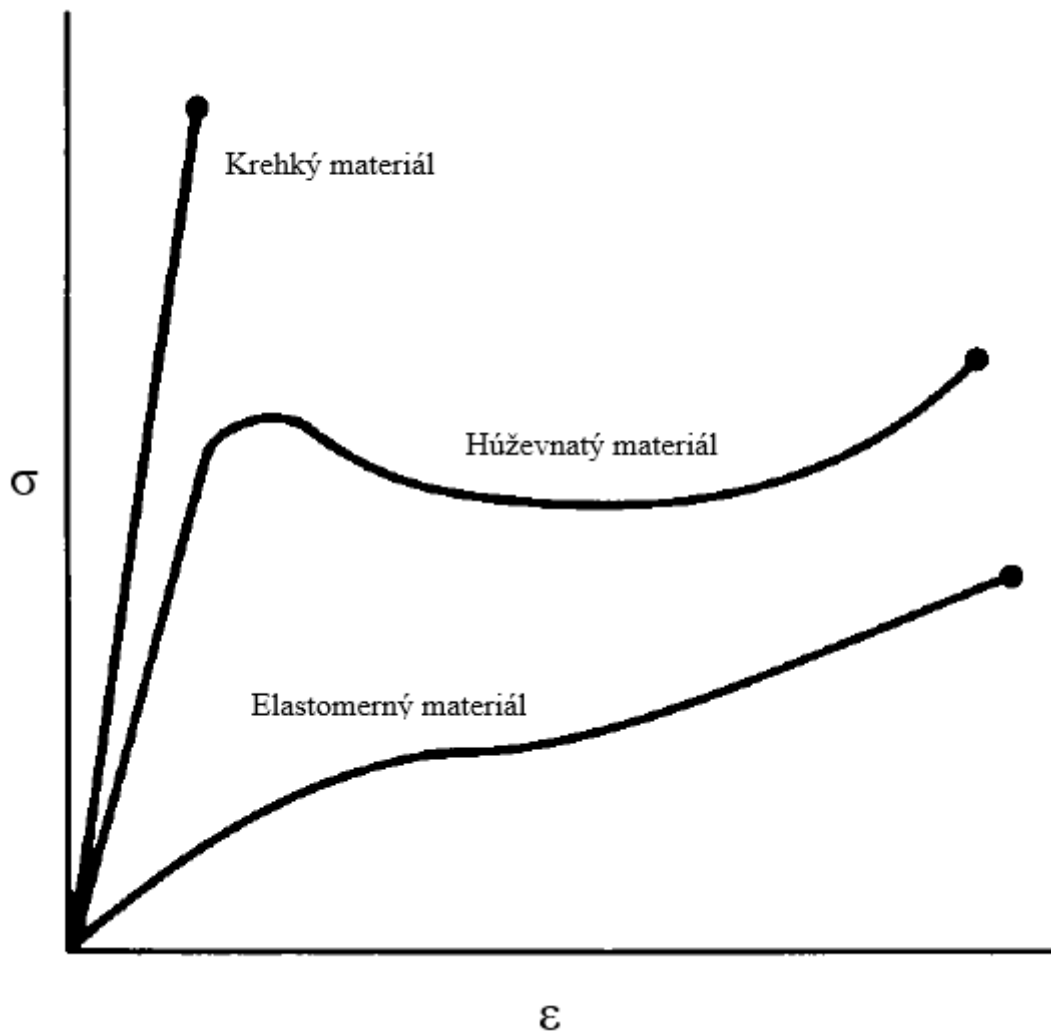
, kde:

- bod 0 je začiatok ťahového diagramu a vykazuje stav bez zaťaženia,
- bod U je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu U. Tento bod sa nazýva aj ako medza úmernosti  $R_u$ ,
- bod P je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu P. Tento bod sa nazýva aj ako medza pružnosti,
- bod E je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu E. Tento bod sa nazýva aj ako medza klzu  $R_e$ ,
- bod E' je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu E'. Tento bod sa nazýva aj ako dolná medza klzu,
- bod M je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu M. Tento bod sa nazýva aj ako medza pevnosti  $R_m$ ,
- bod H je normálové napätie, ktoré odpovedá hodnote bodu H. V tomto bode dochádza k pretrhnutiu vzorky.

#### 4.1 Popis jednotlivých úsekov ťahovo diagramu

- na úseku 0 až U narastá priamo-úmerne napätie s deformáciou. Jedná sa o oblasť lineárnej závislosti normálového napätia  $\sigma$  a pomernej deformácie  $\epsilon$ ,
- na úseku 0 až P sa nachádza oblasť pružnej deformácie,
- na úseku P až E sa nachádza oblasť plasticko-pružnej deformácie,
- na úseku E až M sa nachádza oblasť plastickej (trvalej) deformácie,
- na úseku M až H dochádza k vytvoreniu zúženia (krčku) materiálu.

## 4.2 Kinetika polymérnych reťazcov pri mechanickom namáhaní



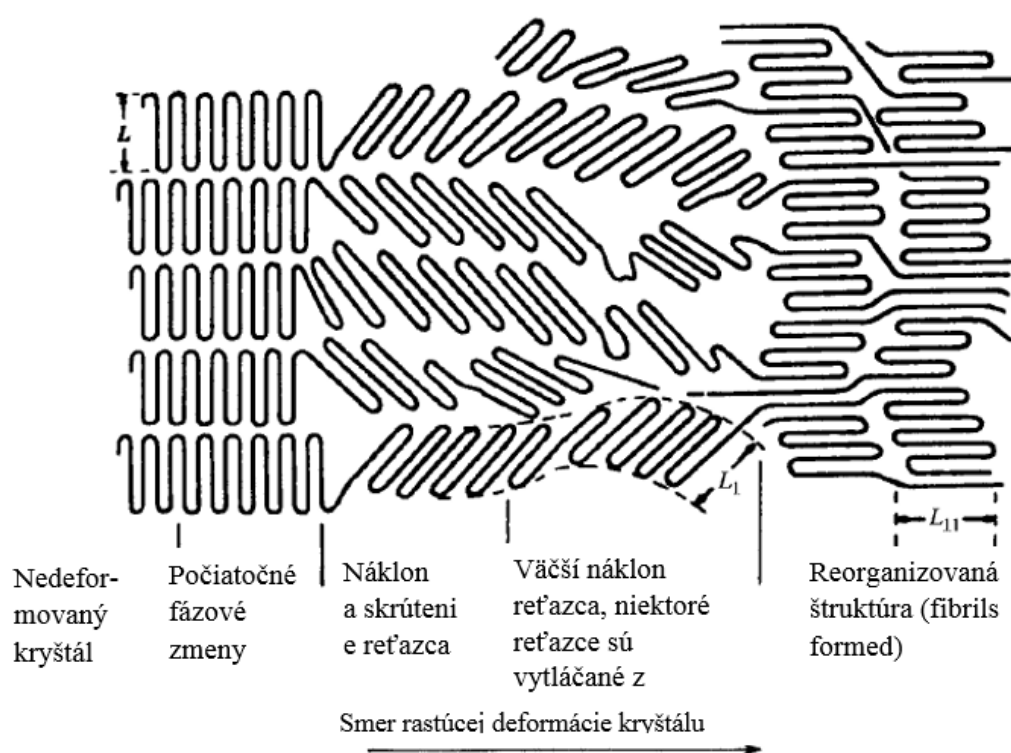
Obrázok 7 Závislosť napätia a pomernej deformácie pre krehký, húževnatý a elastomerný materiál [36]

Ako je zrejmé z obrázku 7, v húževnatom materiále za medzou klzu sa nachádza oblasť, tzv. cold drawing. Táto oblasť je charakteristická tým, že pri relatívne konštantnom napätí sa zväčšuje pomerne predĺženie. Existujú dve základné príčiny tohto javu.

- Príčinou tohto javu pri elasticko-húževnatých, amorfných materiáloch je, že v danej oblasti prebieha rozsiahla orientácia reťazcov spolu s výrazným viskoelastickým tokom.
- Ďalšou príčinou tohto javu pri semikryštalických materiáloch, ktorých amorfná fáza sa nachádza nad teplotou skelného prechodu  $T_g$  a v spomínanom jave dôjde

v materiále k preskupeniu reťazcov. Dochádza k zúženiu materiálu (vytvorenie krčku), čiže vplyvom relatívne rovnakého napätia rastie pomerné predĺženie.

V mieste vytvorenia krčku prebieha rozsiahla reorganizácia polymérneho materiálu. Sféro-lity sú rozdelené a reťazce sa stávajú orientované v smere namáhania. Počet záhybov v reťazci sa znižuje a naopak zväčšuje sa počet spojovacích molekúl medzi vyrovnávajú-cim sa reťazcom. Kryštalizácia obvykle narastá pri zarovnávaní reťazca. Po ukončení spo-mínanej reorganizácii sú vlákna dlhšie, tenšie a pevnejšie [36].

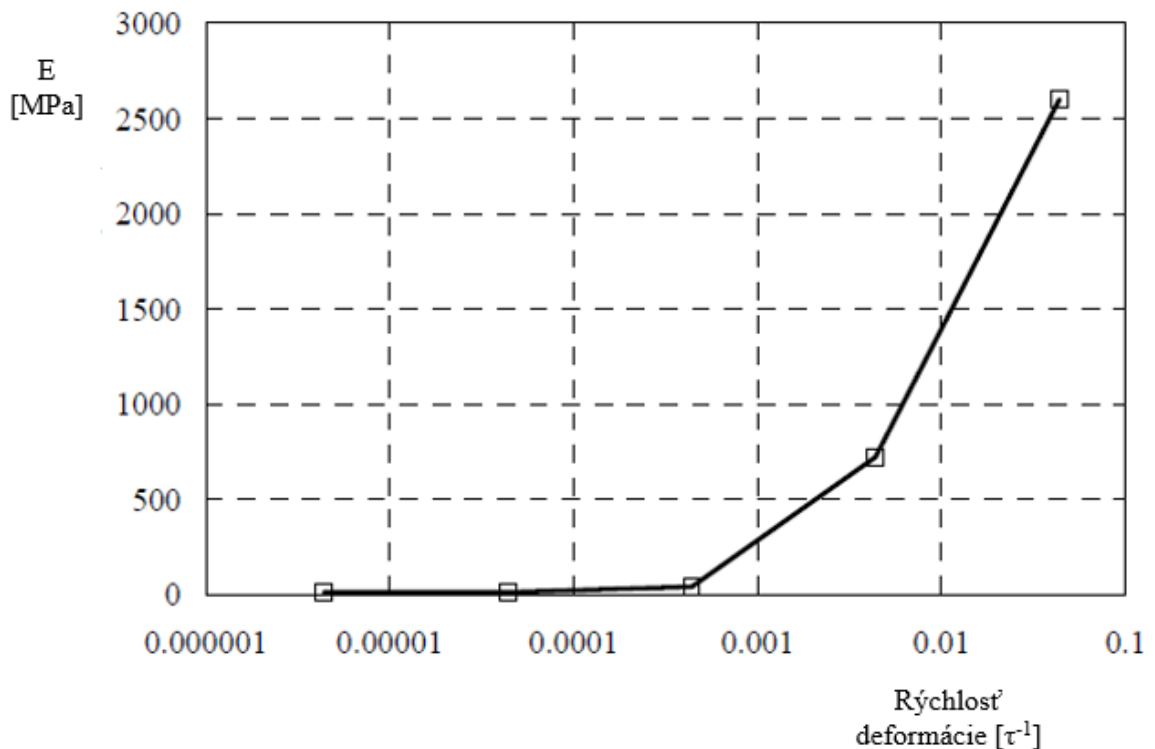


Obrázok 8 Reorganizácia polymérnej štruktúry pri mechanickom namáhaní [36]

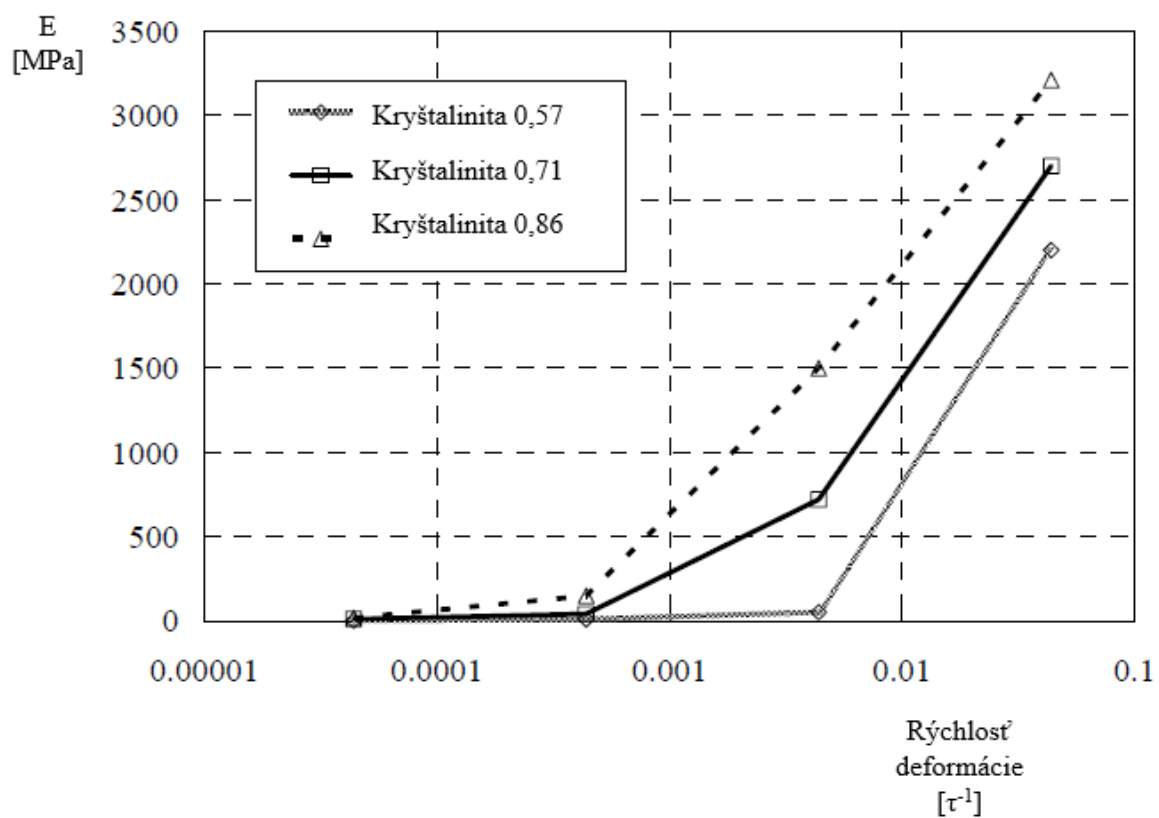
### 4.3 Vplyv pôsobenia rôznych deformačných rýchlostí na vývoj elastic-kého modulu $E$ v semi-kryštalických polyméroch

Elastický modul  $E$  patrí medzi najvýznamnejšie materiálové charakteristiky. Je v podstate definovaný ako miera odporu materiálu voči deformácii v elastickej oblasti. Hodnota spomínaného modulu je ovplyvnená rôznymi faktormi, či už vonkajšími alebo vnútornými. Medzi vonkajšie by sme mohli zaradiť vplyv rôznych rýchlostí deformácie

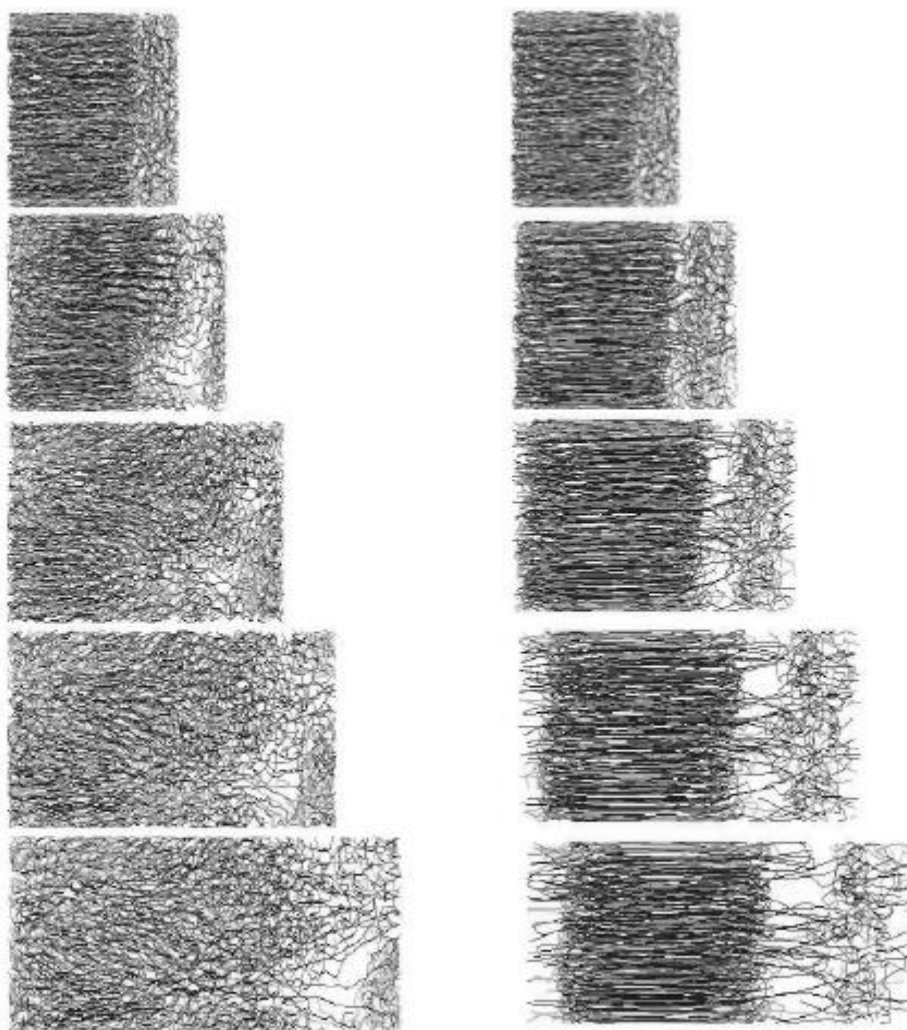
a medzi vnútorné by sme mohli zaradiť vplyv obsahu kryštalinit. Ďalším významným faktorom je rýchlosť relaxácie polymérnych reťazcov. Pri deformačnej rýchlosti, ktorá je menšia ako rýchlosť relaxácia polymérnych reťazcov, dochádza k zmenám v štruktúre lamiel. Pravidelnosť usporiadania v lamelách klesá. Naopak pri deformačnej rýchlosti, ktorá je väčšia ako rýchlosť relaxácie polymérnych reťazcov, nedochádza k štrukturálnym zmenám v lamelách. Taktiež je dobre známe, že relaxačná rýchlosť je rýchlejšia v kryštalickej fáze v porovnaní s amorfnou fázou. Je to jedna s príčin, prečo s nárastom kryštalickej fázy a nárastom rýchlosti deformácie rastie podstatne viac hodnota elastického modulu v porovnaní s menším obsahom kryštalickej fázy [46].



Obrázok 9 Vplyv rýchlosti deformácie na vývoj modulu pružnosti E [46]



Obrázok 10 Vplyv obsahu kryštalinity a zmeny rýchlosti deformácie na vývoj modulu pružnosti  $E$  [46]



Obrázok 11 Deformácia lamelového modelu pri rôznych deformačných rýchlostiach (ľavá časť – menšia deformačná rýchlosť) a (pravá časť vyššia deformačná rýchlosť) [46]

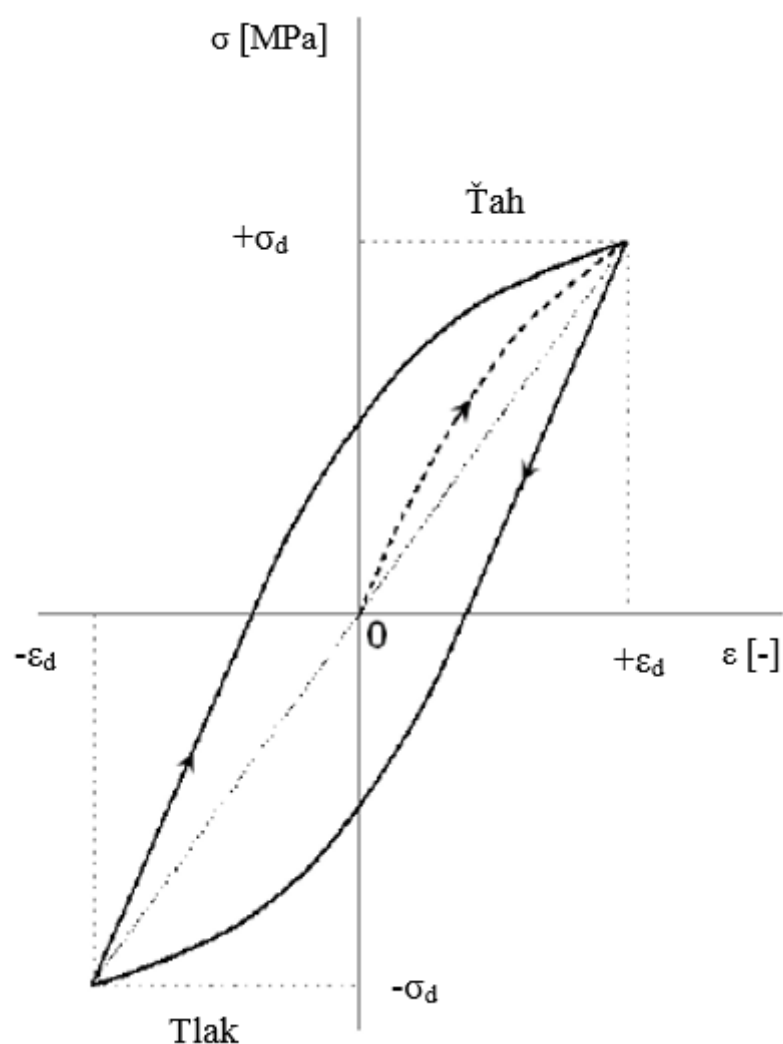


## 5 DYNAMICKO-MECHANICKÁ ANALÝZA

Dynamicko-mechanická analýza patrí medzi najdôležitejšie prostriedky pri štúdiu predovšetkým kovových a polymérnych materiálov. Aj keď nepatrí do štandardného vybavenia moderných laboratórií, uplatňuje sa v neustále širšom aplikačnom spektre pri vývoji nových konštrukčných materiáloch. Vďaka pokroku vedy a techniky v posledných desaťročiach, dnes sa táto metóda zaraďuje medzi jednu z najcitlivejších a najrobustnejších analýz, bez ktorej sa vývoj nových konštrukčných materiálov už nedá ani predstaviť [26].

### 5.1 Teória pružnosti

Ak sú tuhé telesá vystavené okamžitému, konštantnému alebo periodicky premenlivému zaťaženiu, vytvárajú sa v materiále napätia, ktoré vedú k dokonale pružnej deformácii alebo plastickej deformácii, alebo až ku krehkému a plastickému lomu. Ak je vonkajšie namáhanie malé, môže obecný Hookov zákon prispieť k výpočtu dĺžky a priečného zúženia v dostatočne lineárnom priblížení. Pri polymérnych materiáloch je klasická teória pružnosti použiteľná len pri malých a krátkodobo pôsobiacich napätiach. Pri orientovaných polymérnych materiáloch sa stretávame s anizotropiou. Z ťahovej skúšky získame ťahový diagram, ktorý hovorí, že s narastajúcim napätím sa zväčšuje aj relatívne predĺženie. Podobným spôsobom môžeme zaznamenať aj krivku pri klesajúcej deformácii. Ak sa zaťažovacia krivka líši od krivky uvoľňovacej, hovoríme o tzv. hysterézii. Výsledkom zlúčenia týchto dvoch kriviek je hysterézná slučka [27].



Obrázok 12 Hysterézná slučka pre cyklicky zaťažovaný materiál [28]

## 5.2 Podstata DMA

Dynamicko-mechanickú analýzu je možné charakterizovať ako aplikáciu oscilujúcich síl na vzorku a súčasné sledovanie odozvy vzorky na tieto sily [29].

Táto metóda je schopná rýchlo určiť mnohé termomechanické vlastnosti polymérnych materiálov ako funkciu frekvencie, teploty alebo času pri použití len minimálneho množstva skúmaného materiálu. Touto metódou je možné určiť napr. teplotu skelného pre-

chodu  $T_g$ , teplotu tavenia  $T_m$ , teplotnú rozťažnosť, hustotu zosieťovania, kryštalinitu a mnohé ďalšie vlastnosti [30].

Pri dynamicko-mechanickej analýze sa skúmaná vzorka pevne upne k držiaku vzoriek a následne na túto vzorku zaťažíme mechanickou energiou s určitou frekvenciou. Táto energia vo vzorke vytvára napätie  $\sigma$ . Toto napätie je charakterizované nasledujúcou rovnicou [31].

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta),$$

kde:

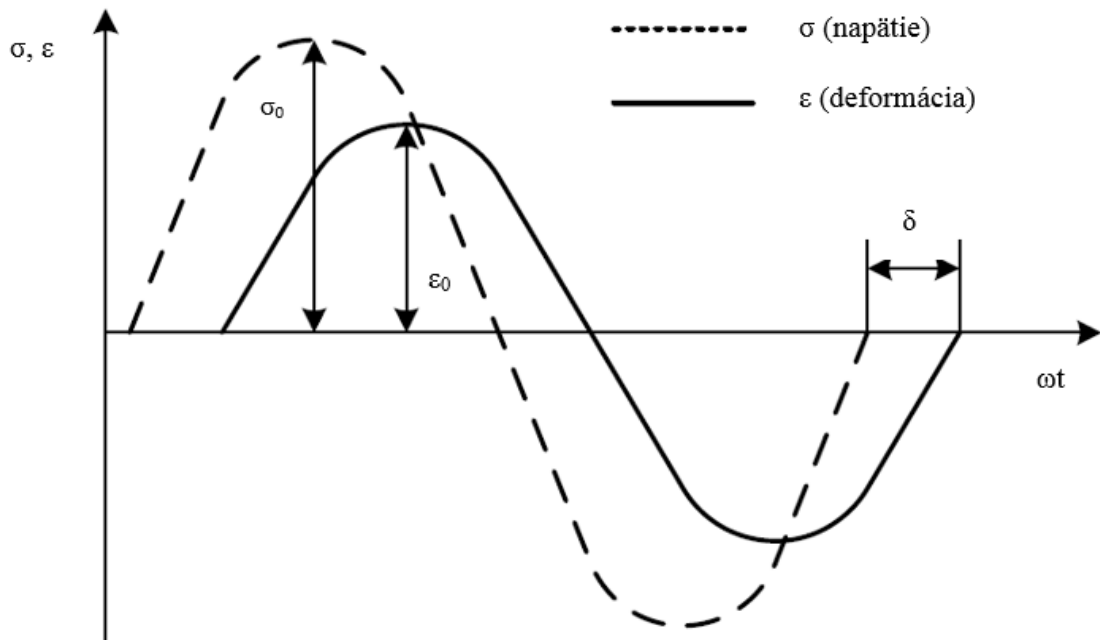
- $\sigma_0$  je maximálna amplitúda napätia,
- $\omega$  je frekvencia zaťaženia.

Pri viskoelastických materiáloch napätie s určitým fázovým oneskorením  $\delta$  spôsobuje deformáciu materiálu  $\varepsilon$ . Túto deformáciu je možné charakterizovať nasledujúcou rovnicou

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t),$$

kde:

- $\varepsilon_0$  je maximálna amplitúda deformácie.



Obrázok 13 Priebeh napätia a deformácie viskoelastického materiálu [32]

Napätie a deformácia sú medzi sebou vo vzájomnom vzťahu, ktorý definovaný nasledujúcou rovnicou.

$$\sigma(t) = E^*(\omega) \cdot \varepsilon(t),$$

kde:

- $E^*(\omega)$  je dynamický modul [33].

Podstatou dynamicko-mechanickej analýzy je rozdelenie viskoelastickej odozvy materiálu do dvoch zložiek. Komplexný modul  $E^*$  je rozdelený do dvoch zložiek.

$$E^* = E' + E'',$$

Kde:

- Modul elastický  $E'$ , reprezentuje reálnu zložku,
- Modul stratový  $E''$ , reprezentuje imaginárnu zložku (stratovú).

Rozdelenie komplexného modulu do dvoch častí poukazuje na dva úplne nezávislé procesy. Elastická zložka predstavuje schopnosť materiálu akumulovať energiu a stratová zložka predstavuje schopnosť materiálu energiu rozptýliť, stratiť [34].

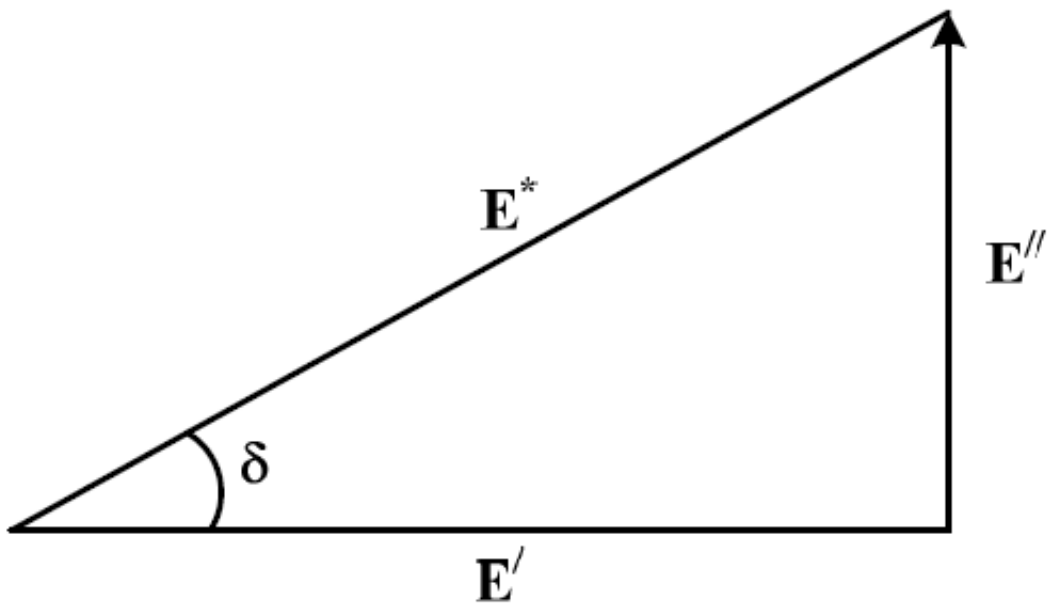
Fázový uhol medzi modulom elastickým  $E'$  a modulom stratovým  $E''$  je definovaný nasledujúcim vzťahom.

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

kde:

- $\tan\delta$  je stratový činiteľ.

Obecne platí ak  $\tan\delta$  je vyšší, tak v materiále prevláda neelastická zložka modulu, naopak v prípade ak je  $\tan\delta$  nižší, potom v materiále prevláda elastická zložka modulu [34].



Obrázok 14 Grafické znázornenie závislosti medzi modulmi  $E^*$ ,  $E'$  a  $E''$  [34]

Reálnu a stratovú časť komplexného modulu  $E^*$  je možné rozpísať pomocou obrázku 14.

$$E'(\omega) = |E^*| \cdot \cos\delta$$

a

$$E''(\omega) = |E^*| \cdot \sin\delta$$

Pri absolútne elasticom materiále je amplitúda napätia a deformácie vo fáze, čiže nedochádza k žiadnemu posunu a stratový činiteľ  $\delta$  je rovný nule. Komplexný modul  $E^*$  je rovný elastickému modulu  $E'$ .

Pri absolútne viskóznom materiále je stratový činiteľ  $\delta$  rovný  $90^\circ$ , čiže komplexný modul  $E^*$  je rovný stratovému modulu  $E''$  [34].

### 5.2.1 Viskoelastické správanie sa materiálu pri dynamicko-mechanickej analýze

Pri viskoelastických materiáloch je teplota skelného prechodu  $T_g$  jeden z najdôležitejších materiálových parametrov. Pri tejto teplote prechádza materiál zo skelného stavu do kaučukového stavu. Pri určovaní teploty skelného prechodu  $T_g$  sa dynamicko-mechanická analýza považuje za jednu z najpresnejších metód. Pri uskutočňovaní merania pomocou metódy DMA a snahy určiť teplotu skelného prechodu sa pozornosť sústreďuje na tri základné parametre a to na elastický modul  $E'$ , stratový modul  $E''$  a  $\tan\delta$ . Pri pôsobení zmien teploty sa spomínané parametre výrazne menia. Tieto zmeny hodnôt parametrov súvisia s dosiahnutím teploty skelného prechodu  $T_g$ . Pri elastickom module  $E'$ , výrazná zmena smeru krivky je spôsobená teplotou, pri ktorej materiál stráca svoju pevnosť. Materiál už nie je schopný prijať zaťaženie, aby sa neprejavila jeho deformácia.

Maximálna hodnota stratového modulu  $E''$ , predstavuje teplotu, pri ktorej sa v materiále uskutoční najväčšia zmena v pohyblivosti polymérnych reťazcov. Spomínané tvrdenie o stratovom module  $E''$  sa najviac stotožňuje s definíciou teploty skelného prechodu  $T_g$ .

Hodnoty stratového činiteľa  $\tan\delta$  predstavujú tlmiace vlastnosti polymérneho materiálu a zároveň sú najstarším vyhodnocovaným parametrom pri dynamicko-mechanickej analýze. V odbornej literatúre sa veľmi často stretávame s určovaním teploty skelného prechodu  $T_g$  z maxima priebehu  $\tan\delta$ .

Všeobecne platí, že amorfné polymérne materiály vykazujú pík stratového činiteľa  $\tan\delta$  výraznejší v porovnaní s polykryštalickými polymérnymi materiálmi, pretože ich štruktúra má menšiu usporiadanosť [34, 35].

### 5.2.2 Materiálové charakteristiky získané pomocou DMA

Pomocou dynamicko-mechanickej analýzy sme schopný charakterizovať polymérny materiál v závislosti na jeho module pružnosti  $E'$  a stratovom module  $E''$ , ktoré sú závislé na čase alebo teplote. Týmto poskytuje dôležité údaje o mechanických vlastnostiach, ktoré priamo súvisia so spracovateľnosťou a využiteľnosťou výrobku. Táto metóda je vhodná k posúdeniu sekundárnych prechodov v polymérnych materiáloch [27].

DMA metóda je vhodná k určeniu:

- Teploty skelného prechodu ( $T_g$ ) a teploty tavenia ( $T_m$ )
- Tlmiacich schopností materiálu
- Tečenie, metóda creep
- Stupeň kryštalizácie, miera orientácia
- Teplotnú stabilitu (starnutie materiálu)

Skúšobná vzorka v tejto metóde môže byť zaťažovaná rôznym typom namáhania, ako sú napr.:

- Namáhanie tlakom
- Namáhanie ťahom
- Namáhanie šmykom v sendvičovom usporiadaní
- Jednoducho votknutý nosník
- Trojbodový ohyb

## 6 CHARAKTERIZÁCIA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ V PB-1 PRI PÔSOBNÍ VONKAJŠÍCH ČINITEĽOV

Pri zvažovaní mechanických vlastností PB-1 je potrebné vziať na vedomie, že tento polymér môže existovať v troch rôznych kryštalických modifikáciách. Mechanické správanie termoplastického materiálu je závislé na jeho vnútorných vlastnostiach, ako sú napr. rozvetvenosť reťazca, molekulová hmotnosť, distribúcia molekulovej hmotnosti [37].

Bolo preukázané, že tuhosť PE klesá s jeho hustotou. Preto by sa dalo očakávať, že pri PB-1 bude mať vyšší modul pružnosti práve fázová konformácia I s rhombickou štruktúrou [37].

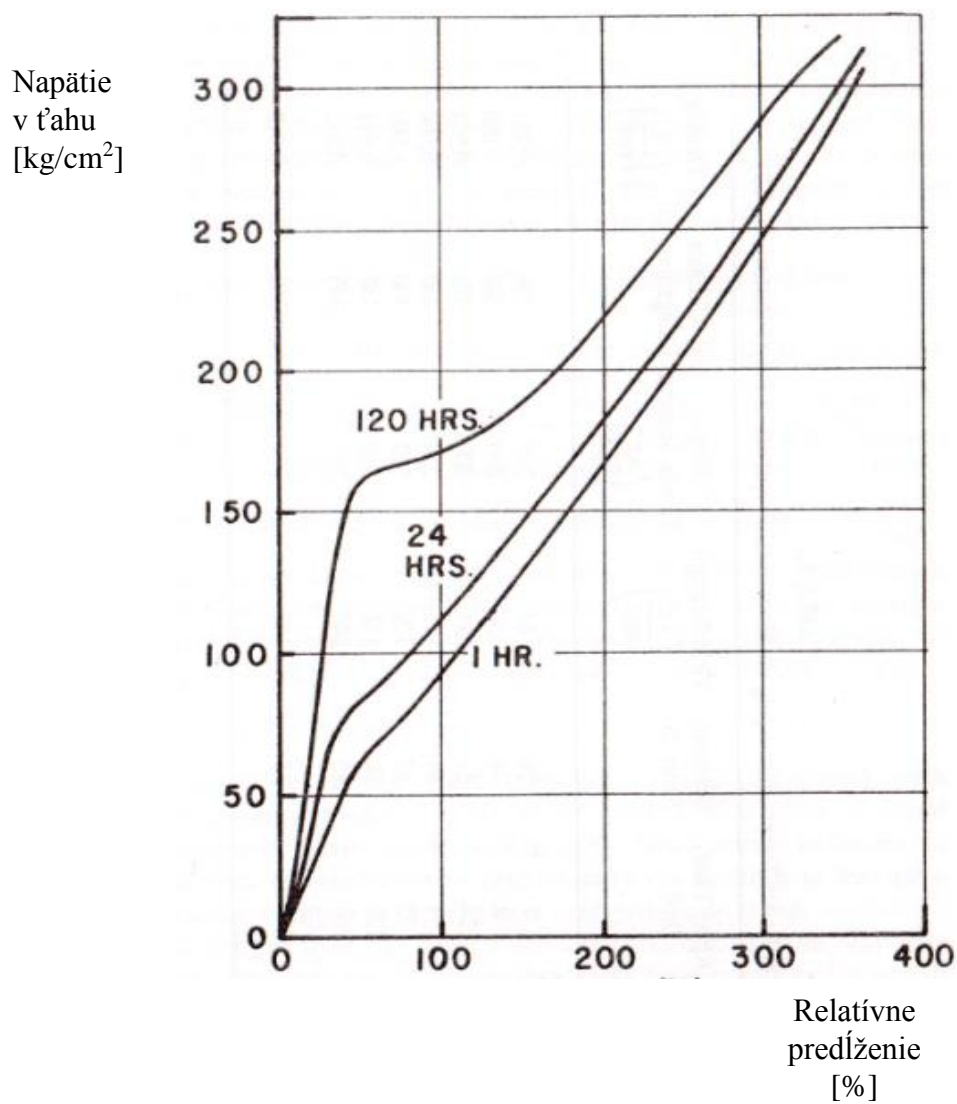
Tabuľka 2 Hodnoty modulu pružnosti E pre LDPE, HDPE, PB-1, PP [6]

Materiál	Modul pružnosti E [MPa]
LDPE	200 - 400
HDPE	700 - 1400
PB-1	200 - 500
iPP	1100 - 1500

### 6.1 Vplyv izbovej teploty na mechanické vlastnosti PB-1

Na obrázku 15 sa nachádza ťahový diagram PB-1, ktorý popisuje zmenu jeho mechanických vlastností, ktoré sa menia s časom. Z tohto obrázku je zrejmé, že s časom narastá modul a medza klzu. Toto správanie môže byť pripísané vplyvu rôznym kryštalickým modifikáciám. Vzorka, ktorá je stará len jednu hodinu obsahuje prevažne kryštály z nestabilnej modifikácie II [37].





Obrázok 15 Ťahový diagram pre vylisovaný PB-1, vplyv pôsobenia izbovej teploty [37]

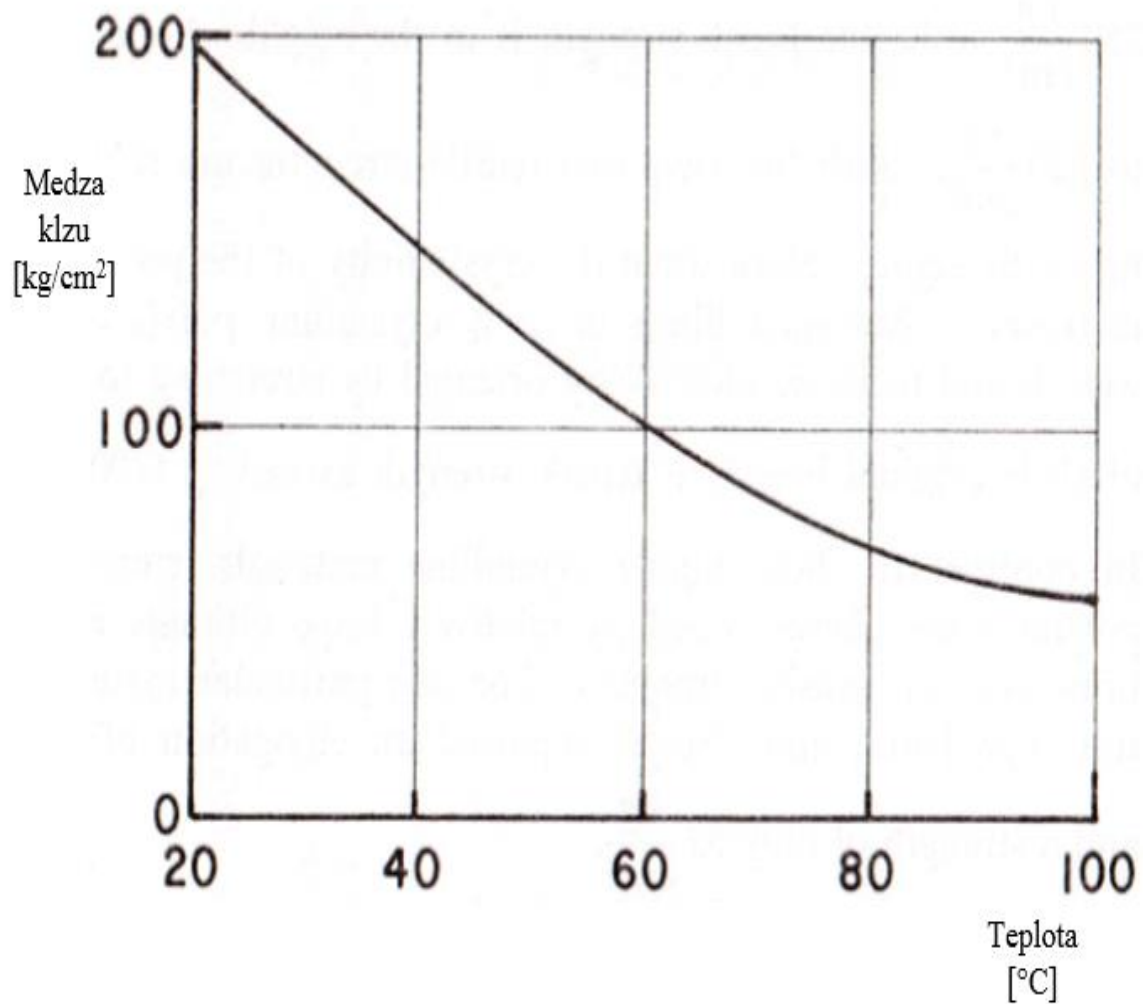
Vzorka, ktorá je stará stodvadsať hodín, obsahuje prevažné množstvo kryštálov zo stabilnej formy I. Vzhľadom k tomu, že ťahové napätie urýchľuje transformáciu na stabilnejšiu formu I, je veľmi pravdepodobné, že konečné vlastnosti všetkých vzoriek sú len

vlastnosťami formy I. Vplyvom starnutia PB-1 sa menia aj ostatné jeho vlastnosti ako sú tvrdosť a hustota [37].

Tabuľka 3 Vplyv pôsobenia izbovej teploty na mechanické vlastnosti vylisovaného PB-1 [37]

Kryštalická forma	Čas pôsobenia izbovej teploty [h]	Tvrdosť, Shore D	Medza klzu [kg/cm <sup>2</sup> ]	Medza pevnosti v ťahu [kg/cm <sup>2</sup> ]	Relatívne predĺženie [%]	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]
II	1	39	45	300	350	0,881
II	4	46	56	290	340	0,890
II	24	56	91	300	360	0,902
II	48	61	115	310	330	0,906
II	72	63	129	320	330	0,909
II	120	64	141	310	340	0,911
II	168	65	148	310	340	0,912
I	240	65	148	310	330	0,912

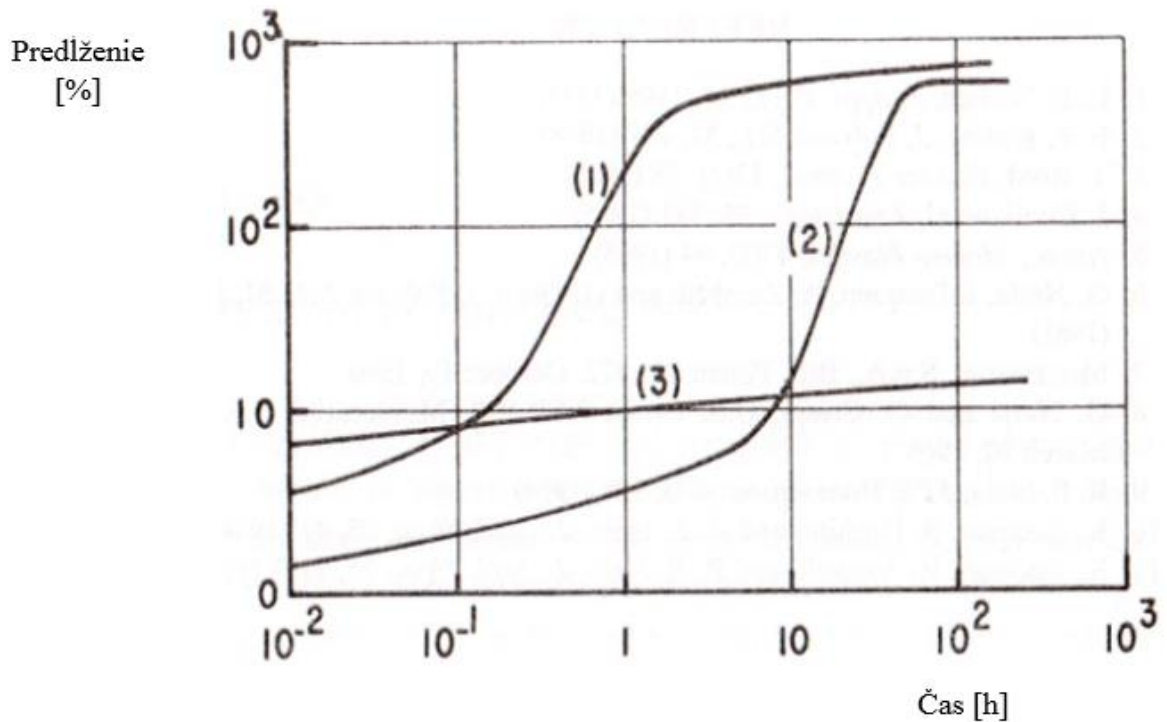
Ťahový diagram PB-1 s prevažným obsahom formy I je podobný s polymérmi, ktoré vykazujú čiastočné kaučukovité správanie, pri ťahovej skúške sa na vzorke nevytvára krček [37].



Obrázok 16 Závislosť medzi klzu PB-1 na teplote [37]

Z obrázku 16 je zrejmé, že so zvyšujúcou teplotou klesá hodnota medze klzu. V porovnaní s PE alebo iPP je tento pokles pri PB-1 o mnoho postupnejší. Tento jav je pravdepodobne spojený s faktom, že pokles kryštalinity pri zohriatí je menej výrazný ako v PE alebo PP. Aplikáciou napätia na PB-1 môže dôjsť k deformácii sférolitov a tiež k reorientácii a deformácii jednotlivých kryštálov vo vnútri sférolitu. Pri nestabilnej forme II v PB-1 prebieha reorientácia podstatne jednoduchšie ako pri stabilnej forme I [37].

PB-1 je známy svojou odolnosťou voči tečeniu.



Obrázok 17 Priebeh tečenia PE(1), PP(2), PB-1(3), pod napätím 150 kg/cm<sup>2</sup> a pri teplote 23°C [37]

## 6.2 Vplyv plniva (sadze) na mechanické vlastnosti PB-1

Tabuľka 4 Vplyv obsahu plniva (sadze) na mechanické vlastnosti PB-1 [37]

Plnivo (sadze) [%]	0	3	23
Hustota [kg/cm <sup>3</sup> ]	0,912	0,915	1,02
Pevnosť v ťahu [kg/cm <sup>2</sup> ]	270	270	180
Medza klzu [kg/cm <sup>2</sup> ]	155	155	170
Modul pevnosti v ohybe [kg/cm <sup>2</sup> ]	1800	1800	5300
Predĺženie pri pretrhnutí [%]	350	350	100
Tvrdosť, shore D	65	65	69
ITT [g/10min]	0,5	0,5	0,1

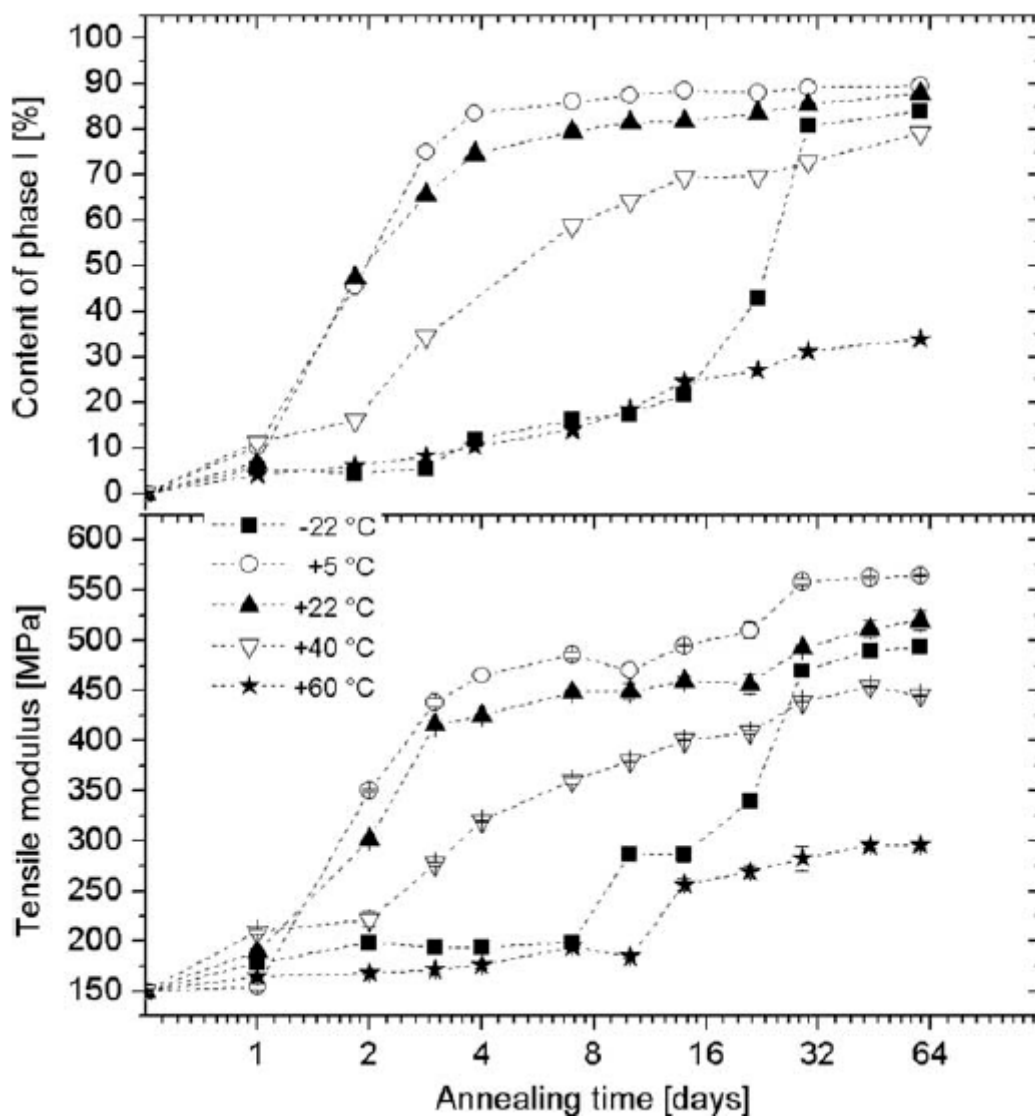
### **6.3 Vplyv rôznych teplôt na vývoj fyzikálnych a mechanických vlastností počas fázovej transformácie v poly(1-buténe)**

Transformácia z metastabilnej fázy II do termodynamicky viac stabilnej fázy I má za následok zmenu fyzikálnych a mechanických vlastností. Bolo zistené, že pôsobenie rôznych teplôt výrazne ovplyvňuje rýchlosť zmienenej transformácie a tým aj fyzikálne a mechanické vlastnosti. Pri pokojovej teplote, rýchlosť nárastu hustoty bola najvyššia. Pri nízkych teplotách ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a pri teplotách zvýšených ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bola rýchlosť nárastu hustoty podstatne nižšia ako pri pokojovej teplote. Zmena hustoty bola spôsobená zmenou percentuálneho zastúpenia fáz II a I. Taktiež bolo zistené, že rozmery vzoriek neovplyvňujú fázovú rýchlosť transformácie a obsah fáze I rastie s dobou temperácie. Ďalším zistením bol nemonotónny vývoj ťahového modulu v závislosti na rôznych temperačných teplotách. S časom temperácie ťahový modul rastie. Najrýchlejší vývoj ťahového modulu bol pozorovaný pri teplotách v rozmedzí od  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pri teplotách znížených ( $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) alebo zvýšených ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bol pozorovaný pomalý vývoj ťahového modulu bez rapidného nárastu. Mechanické vlastnosti a rýchlosť transformácie sú značne ovplyvnené aj spôsobom výroby vzoriek. Morfológia vytlačovaných vzoriek je tvorená sférolitickou štruktúrou, pričom u vzoriek vstrekaných je typická, skin-core morfologická štruktúra. Pri homopolymére PB 0300M je pozorovaný výrazný rozdiel v ťažnosti vzoriek pripravených vytlačovaním a vstrekaním. Ťažnosť je prekvapivo vyššia pri vytlačovaných vzorkách, aj keď by sa dalo predpokladať, že by mala byť vyššia u orientovaných, vstrekaných vzoriek [38].

### **6.4 Zmeny fázového zloženia a vlastností v ťahu v poly(1-buténe) vplyvom rôznych teplôt**

Teplota je jeden z najdôležitejších činiteľov ovplyvňujúcich transformáciu fáz v poly(1-buténe). Pri spomínanej transformácii dochádza k zmene fyzikálnych ako aj mechanických vlastností. Experimentálne bolo dokázané, že pôsobenie rôznych teplôt ovplyvňuje rýchlosť fázovej transformácie z fázy II do fázy I. S touto transformáciou úzko súvisí aj vývoj mechanických vlastností. Z výsledkov výskumu je zrejmé, že najvyššia

rýchlosť transformácie fáz sa dosahuje pri pokojových teplotách (20 °C). Naopak pri teplotách zvýšených (60 °C) alebo znížených (-22 °C) sa rýchlosť transformácie rapídne spomalila. Nárast obsahu fázy I má za následok zmenu vlastností v ťahu [39].



Obrázok 18 Závislosti obsahu fázy I a ťahového modulu na dobe teploty [39]

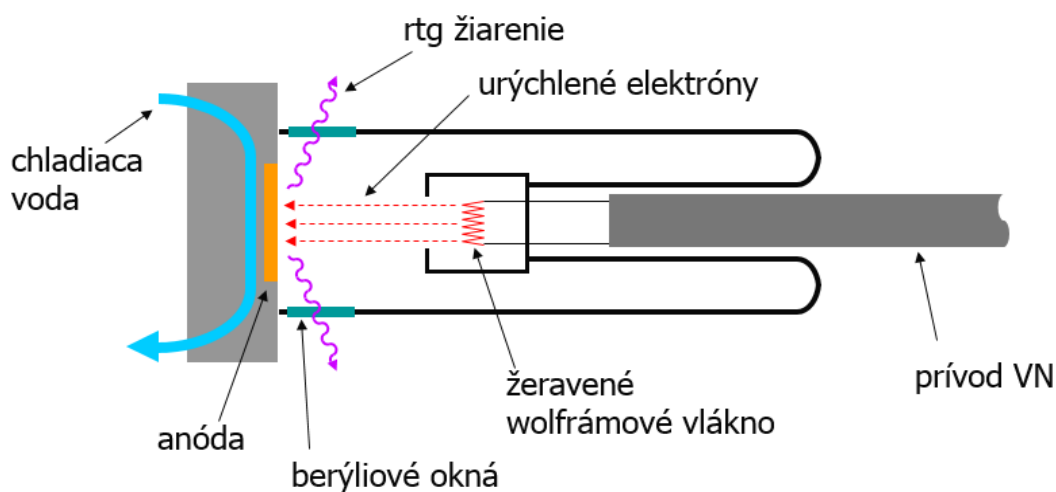
Z grafu 1 je zrejme že ťahový modul je značne ovplyvnený nárastom fázy I. Krivky vykazujú tzv. S-tvar. So zmenou obsahu fázy I súvisia aj iné dôležité mechanické vlastnosti. Relatívne predĺženie sa so zvyšujúcim obsahom fázy I znižuje a ťahová pevnosť pri pretrhnutí sa taktiež znižuje. Z predchádzajúcich zistení je možné odvodiť, že S-tvar kriviek súvisí so zložitým procesom nukleácie a rastu, ktorý je ovplyvnený teplotou. Bolo preukázané, že mechanické vlastnosti súvisia s polymorfným zložením poly(1-buténu) [39].

## 7 HODNOTENIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV

Jednou zo základných vlastností polymérov je, že obsahujú určitý stupeň kryštalizácie. Pri týchto materiáloch sa stretávame s amorfnou a kryštalickou oblasťou. Pomer týchto dvoch oblastí je charakteristický pre každý jeden polymérny materiál. Zároveň tento pomer výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti, ktoré sú obzvlášť dôležité pre priemysel. Preto je veľmi dôležité určovanie týchto spomínaných pomerov, resp. kryštalinitu [40].

### 7.1 Röntgenové žiarenie

Jedným z najčastejšie využívaných zdrojov röntgenové žiarenia sú röntgenové lampy. V týchto lampách vystupujú elektróny z rozžeravenej katódy, pričom sú urýchľované vysokým napätím. Prúd dosahuje niekoľko desiatok mA. Urýchlené elektróny dopadajú na anódu, kde sa ich veľká časť kinetickej energie premení na teplo a zhruba len 1 % sa premení na röntgenové žiarenie. Anóda sa vyrába z čistých kovov, ktoré majú vyššiu teplotu tavenia. Sú to materiály ako chróm, železo, nikel, striebro. Röntgenové žiarenie vystupuje z lampy cez berýliové priezory a smer tohto žiarenia zvierá s rovinou anódy približne  $6^\circ$ . Ohnisko lampy predstavuje plochu, ktorá je bombardovaná elektrónmi a väčšinou má tvar obdĺžnika. V smere žiarenia, ktoré vystupuje cez priezory sa takto získa efektívne čiarové ohnisko [42, 43].



Obrázok 19 Schéma röntgenovej lampy [43]

„Jednou zo základných podmienok difrakcie vln pri akejkoľvek vlnovej dĺžke je, že rozdiel medzi rozptyľujúcimi centrami musí byť veľmi blízky vlnovej dĺžke vln, ktoré sú rozptyľované [42].“

Vzdialenosti medzi atómami v kryštalických štruktúrach a röntgenovými lúčmi túto podmienku spĺňajú. Ich hodnoty predstavujú približne vzdialenosť 1 Å. Každé elektromagnetické vlnenie a výnimkou nie je ani röntgenové žiarenie, sa skladajú z elektrického vektora, ktorý vibruje kolmo na smer šírenia a vektora magnetického, ktorý vibruje kolmo na elektrický vektor a zároveň aj na smer šírenia žiarenia. Pri procese interakcie elektrónu, ktorý sa nachádza v kryštálovej mriežke s dopadajúcim lúčom dôjde k absorpcii určitého množstva energie. Potom tento elektrón sa stáva šíriteľom elektromagnetického žiarenia. Spomínané elektromagnetické žiarenie sa šíri na všetky strany s rovnakou vlnovou dĺžkou. Tento jav je tiež známy pod označením ako koherentné rozptýlenie [42].

Interferenciu môžeme rozdeliť na konštruktívnu a deštruktívnu. Ak vlny kmitania majú rovnakú vlnovú dĺžku a zároveň sú vo fáze, potom môžeme označiť takúto interferenciu za maximálne konštruktívnu. V prípade, ak jedna z vln bude fázovo posunutá, jedná sa o deštruktívnu interferenciu. Pri rozličných fázových posunoch sa intenzita výslednej vlny bude meniť medzi vyobrazenými krajnými hodnotami. Difraktovaný lúč má rozdielny smer v porovnaní s lúčom dopadajúcim [42].

## 7.2 Braggova rovnica

Dopadajúce röntgenové lúče na dve paralelné roviny, ktoré sú označené symbolmi  $P1$  a  $P2$  a sú od seba vzdialené dĺžkou  $d$ , zvierajú s týmito rovinami uhol  $\theta$ . V bodoch  $O$  a  $C$  sa nachádzajú elektróny, ktoré budú aktivované dopadajúcimi lúčmi a začnú vyžarovať radiáciu do všetkých smerov. Pre emitované lúče, ktoré sú označené symbolmi  $1'$  a  $2'$  a súčasne sú vo fáze, bude mať difraktovaný lúč maximálnu intenzitu. Uhol  $ACO$  je rovný  $90^\circ$  a taktiež uhol  $OAC$  je rovný  $90^\circ$ , potom uhol  $AOC$  je rovný uhlu  $\theta$ . Uhol  $AOC$  je rovný uhlu  $BOC$ . Z toho vyplýva, že  $AC$  sa rovná  $BC$ . Ak súčtom  $AC$  a  $CB$  je dvojnásobok  $AC$  a zároveň je tento dvojnásobok celočíselným násobkom  $n$  vlnovej dĺžky  $\lambda$ , tak potom vlny v lúči  $2'$  sú vo fáze s vlnami v lúči  $1'$  [42].

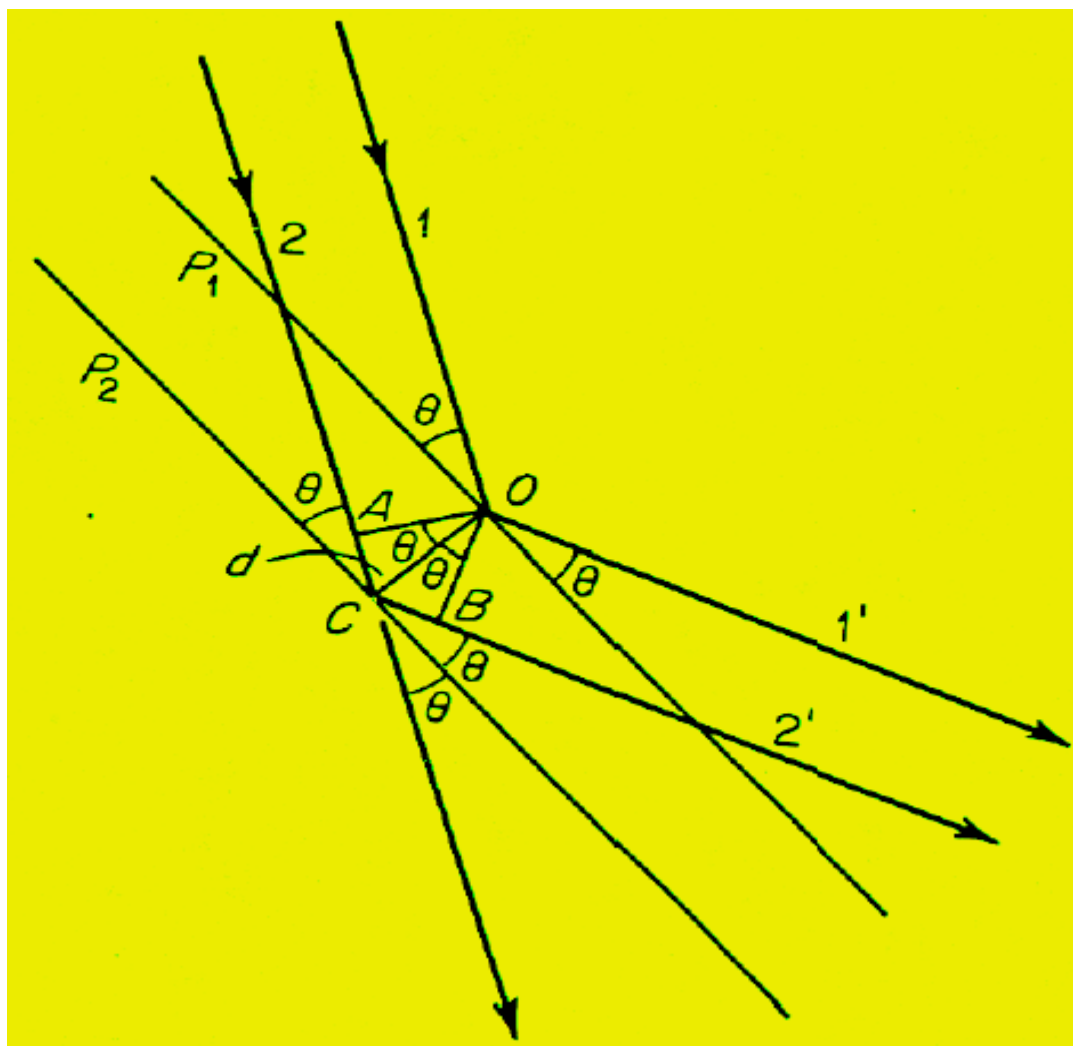


Tento stav môžeme vyjadriť nasledujúcou rovnicou

$$2AC = n\lambda$$

Vyjadrením uhla  $\theta$  pomocou funkcie sínus:  $\sin \theta = AC/d$  a následným aplikovaním tohto vyjadrenia do predchádzajúcej rovnice získame Braggovu rovnicu, ktorá je definovaná nasledujúcim vzťahom [42].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

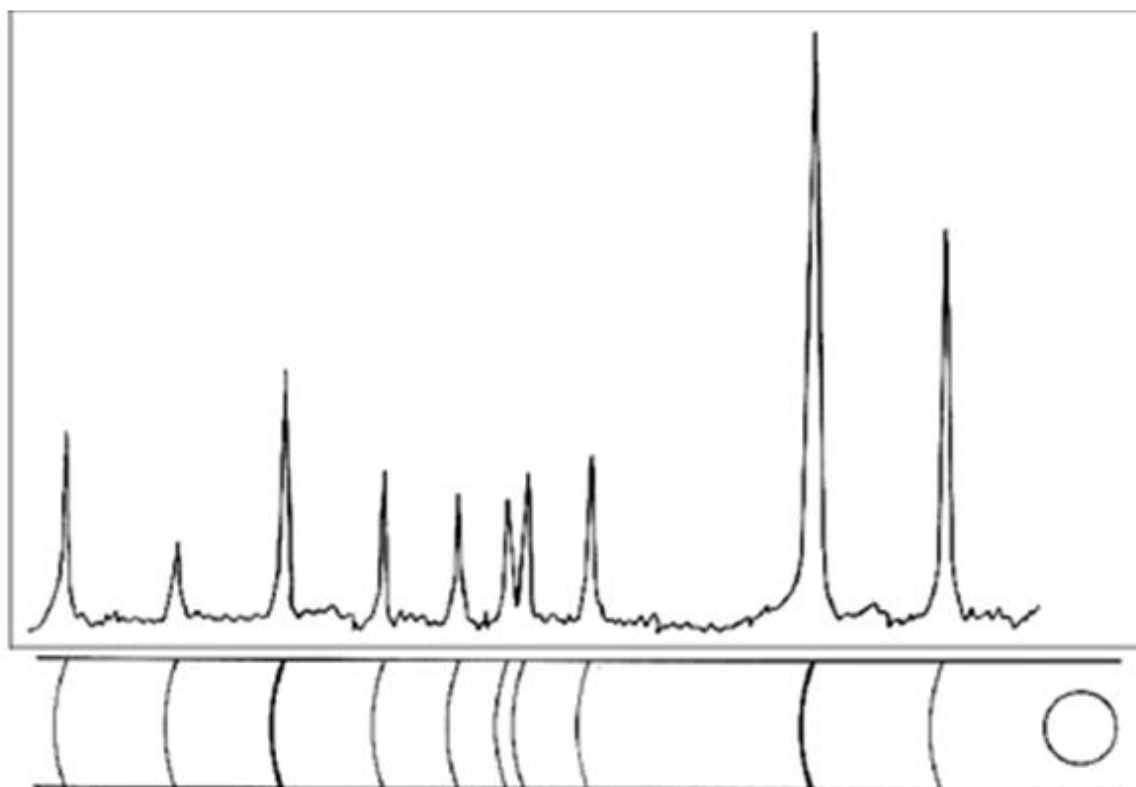


Obrázok 20 Schéma difrakcie [42]

### 7.3 Stanovenie kryštalinity pomocou röntgenografie

Stanovenie kryštalinity pomocou röntgenografie patrí medzi jednu z najpresnejších metód. Pri bežne kryštalizujúcich polyméroch môžeme vo výsledku pozorovať kryštalické reflexy a zároveň neustálu prítomnosť amorfného difúzneho rozptylu. Pri kvantitatívnom porovnávaní intenzít spomínaných dvoch zložiek rozptylu je možné získať kvantitatívne údaje o veľkosti amorfného podielu a zároveň kryštalického podielu [40].

Výsledkom röntgenografie polymérnych materiálov je röntgenogram. Na röntgenograme sú zaznamenané difrakčné línie. Tieto línie sú symetricky rozložené okolo otvoru pre primárne žiarenie a lapaču primárneho žiarenia. Zo vzdialeností línií a optického sčerenia alebo zosvetlenia je možné určiť intenzitu reflektovaného žiarenia [44].



Obrázok 21 Transformácia z Debyeogramu (dole) do difraktogramu (hore) [44]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 8 CIEĽ PRÁCE

Cieľom tejto diplomovej práce bolo skúmanie vplyvu mechanického zaťaženia na rýchlosť transformácie z fázy II do fázy I v PB-1. Testované vzorky boli pripravené z materiálu s označením PB 0300M. Vzorky boli vyrábané lisovaním a vstrekaním. Lisované vzorky boli vystavené dynamickému, kmitavému zaťaženiu na meracom prístroji METTLER TOLEDO – Dynamický mechanický analyzátor (DMA 1). Pri tomto meraní sa pozoroval vplyv zmeny frekvencie kmitania na vývoj elastického modulu pružnosti  $E'$ . Vzorky vstrekané boli vystavené ťahovému namáhaniu na meracom prístroji od firmy Galdabini s označením QUASAR 25. Pri tomto meraní sme pozorovali vplyv zmeny rýchlosti odťahu čeľustí na vývoj modulu pružnosti  $E$ , predĺženie v pretrhnutí a obsah fázy I. Vzorky vstrekané boli vystavené tomuto namáhaniu v rôznych časových úsekoch od ich výrobenia.

## 9 POUŽÍVANÝ MATERIÁL

V tejto diplomovej práci bol použitý len jeden materiál a to s označením PB 0300M, ktorý je semi-kryštalický homopolymér. Medzi jeho najzakladanejšie vlastnosti patrí vysoká odolnosť proti tečeniu s porovnaním PE alebo PP, odolnosť proti vzniku trhlín. Je vysoko kompatibilný s PP, čo je spôsobené ich veľmi podobnou molekulárnou štruktúrou. Táto kombinácia s PP býva využívaná pre zlepšenie mechanických vlastností pri zvýšených teplotách [45].

Tabuľka 5 Fyzikálno-mechanické vlastnosti PB 0300M [45]

	Nominálna hodnota	Testovacia metóda
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	0,915	ISO 1183
ITT 190°C/10 kg [g/10min]	70	ISO 1133
ITT 190°C/2,16 kg [g/10min]	4	ISO 1133
Ťahové napätie – medza klzu [psi]	2830	ISO 8986-2
Ťahové napätie pri pretrhnutí [psi]	5080	ISO 8986-2
Predĺženie pri pretrhnutí [%]	300	ISO 8986-2

## 10 PRÍPRAVA VZORIEK

### 10.1 Lisovanie vzoriek

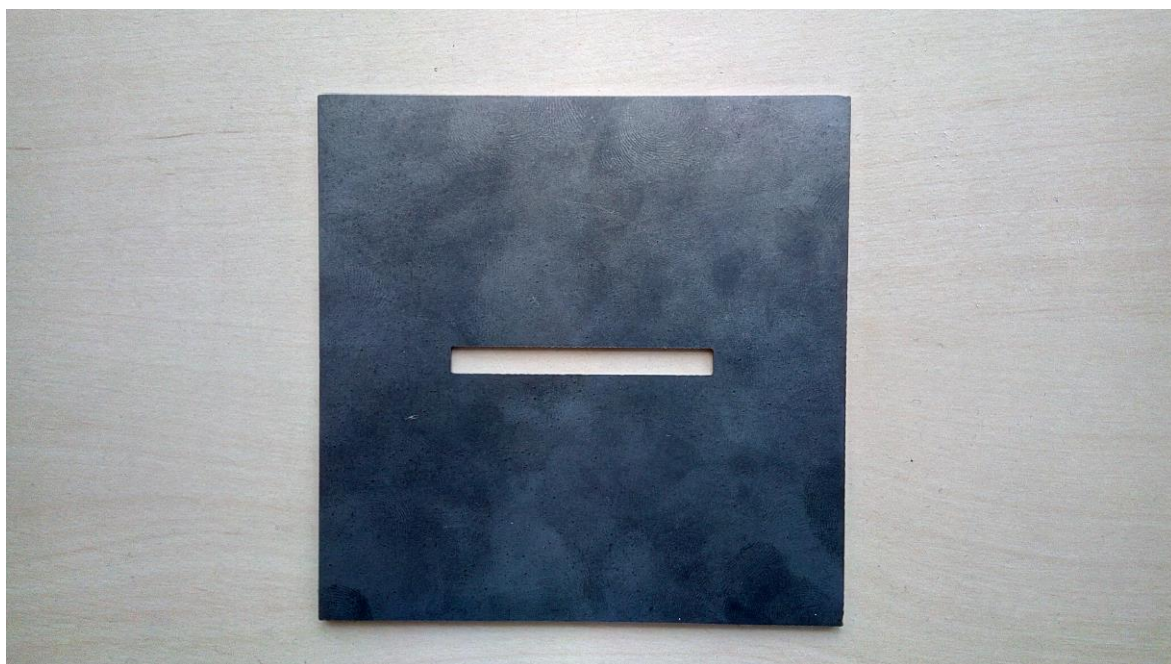
Kovové lisovacie dosky boli vložené do ručného lisu, ktorý mal nastavenú výhrevnú teplotu 185 °C. Počas dosahovania nastavenej teploty na ručnom lise sa pripravil dva kusy fólie s vysokou teplotou tavenia  $T_m$  a rozmerom o niečo väčším ako boli kovové lisovacie dosky. Táto fólia slúži k tomu, aby nedošlo k zlepeniu kovových lisovacích dosiek a taveného materiálu. Taktiež bola pripravená navážka z granulátu, ktorá bola vypočítaná z kovovej formy. Po dosiahnutí požadovanej teploty boli kovové lisovacie dosky vytiahnuté z ručného lisu. Medzi tieto dosky bola vložená kovová forma, vyplnenú granulátom, pričom táto forma bola oddelená od lisovacích kovových dosiek fóliami s vysokou teplotou tavenia  $T_m$ . Lis nebol dotiahnutý úplne na doraz a v tejto pozícii zostal približne tri minúty. Tento proces prebehol z dôvodu roztavenia granulátu a jeho vyplnenia formy. Po uplynutí tejto doby, lis bol dotiahnutý na doraz a v tomto stave bol ponechaný po dobu štyroch minút. Ukazovateľ pôsobiaceho tlaku na dosky nebol k dispozícii. Následne po uplynutí spomínanej doby, lisovacie kovové dosky so vzorkou boli vytiahnuté z ručného lisu a umiestnené do lisu hydraulického, v ktorom prebehlo chladenie pod tlakom po dobu štyroch minút. Následne kovové lisovacie dosky boli vytiahnuté z hydraulického lisu a z lisovacej formy bola opatrne oddelená vylisovaná vzorka. Odpad z lisovania bol odovzdaný do recyklačného zberu.



Obrázok 22 Ručný lis



Obrázok 23 Hydraulický lis



Obrázok 24 Kovový lisovací rámik (50 mm x 5 mm x 2 mm)



Obrázok 25 Vylisovaná vzorka



## 10.2 Vstrekovanie vzoriek

Ďalším typom vzoriek boli vzorky vstrekované. Vstrekovanie sa uskutočnilo do formy, ktorá spĺňa tvarové aj rozmerové normalizačné kritériá pre správne uskutočnenie ťahovej skúšky. Vstrekovanie prebiehalo na zariadení od firmy DEMAG s označením ergotech 50-200 system. Procesné podmienky boli nastavené na čas cyklu, ktorý trval 180s. Vstrekovací tlak bol nastavený na hodnotu 70 MPa a vstrekovacia rýchlosť na 35 mm/s. Dotlak bol nastavený na hodnotu 40 MPa po dobu 15s. Chladenie bolo nastavené na dobu 60s s teplotou chladenia 30 °C. Teplotné zóny vstrekovania boli nastavené nasledovne. Pod násypkou bola teplota 50 °C. Za násypkou sa nachádzali štyri teplotné zóny s teplotami (150 °C, 180 °C, 195 °C, 210 °C).



Obrázok 26 Vstrekovacie zariadenie od firmy DEMAG s označením ergotech 50-200 system

## 11 VYHODNOCOVANIE VZORIEK

### 11.1 Ťahová skúška

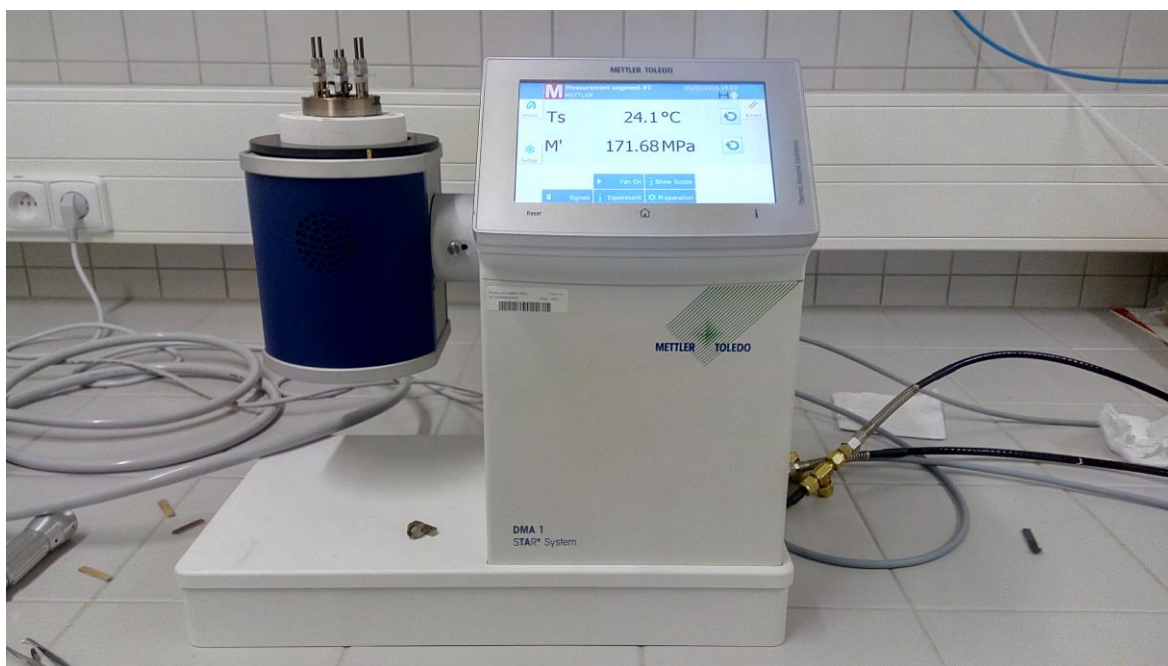
Ťahovú skúška prebiehala na meracom zariadení od firmy Galdabini s označením QUASAR 25 . Pri tejto skúške boli využívané vstrekované vzorky, ktorých tvar a veľkosť odpovedali normovaným hodnotám k správne vykonaniu ťahovej skúšky. Pri tomto meraní boli použité vzorky s rôznymi časmi samovoľnej transformácie. Boli to časy 1h, 24h, 48h, 144h, 216h. Na spomínanom meracom zariadení bol menený parameter rýchlosti odťahu čeľustí. Boli to rýchlosti 1 mm/min, 2 mm/min, 5 mm/min, 10 mm/min, 20 mm/min, 50 mm/min, 100 mm/min, 200mm/min, 300mm/min. Výsledkom ťahovej skúšky boli získané a použité hodnoty modulu pružnosti E a pomerného predĺženia pri pretrhnutí.



Obrázok 27 Zariadenia od firmy Galdabini s označením QUASAR 25 [47]

## 11.2 Dynamicko-mechanická analýza

Dynamicko-mechanická analýza bola uskutočnená na meracom zariadení od firmy METTLER TOLEDO s označením Dynamický mechanický analyzátor DMA 1. Pri tomto meraní boli použité vzorky lisované. Tieto vzorky boli lisované v špeciálnej forme vyrobenej na zákazku, aby sa eliminoval vplyv mechanického namáhania, strihu, ktorý by bol spôsobený pri uspôsobovaní rozmerov vzorky. Pri tomto meraní bola menená frekvencia kmitania. Boli využité frekvencie v rozsahu od 1 Hz do 10 Hz a frekvencia 15Hz. Vzorky boli vystavené trojbodovému ohybu. Zo získaných hodnôt boli využité hodnoty modulu pružnosti  $E$  a  $\tan\delta$ .



Obrázok 28 Dynamický mechanický analyzátor DMA1 od firmy METTLER TOLEDO

## 11.3 Röntgenografický difraktometer

K určeniu obsahu fázy I a fázy II bol použitý röntgenografický difraktometer od firmy PANalytical s označením X Pert Pro. Meranie prebehlo na vzorkách, ktoré boli vstrekované a zároveň tieto vzorky už boli deformované ťahovou skúškou, ktorá prebiehala

s rôznymi rýchlosťami odťahu čeľustí. Výsledkom merania bol difraktogram, z ktorého bol zisťovaný vplyv rýchlosti odťahu čeľustí na rýchlosť procesu transformácie z fázy II do fázy I.



Obrázok 29 Röntgenografický difraktometer od firmy PANalytical s označením X Pert Pro [7]

## 12 VYHODNOCOVANIE RTG MERANIA

Výsledkom RTG difrakčného merania bol difraktogram. Difraktogramu bol zisťovaný obsah fázy I a obsah fázy II. Ďalším vyhodnocovaným parametrom z difraktogramu bol obsah kryštalickej fázy a amorfnej fázy.

### 12.1 Vyhodnocovanie obsahu fázy I

Vyhodnocovanie obsahu fázy I bolo uskutočnené z difraktogramu pomocou vyhodnocovacieho programu. V difraktograme sa na osi X sa nachádza uhol odrazu lúča  $2\theta$  a na osi Y sa nachádza intenzita odrazu I. Meranie prebehlo v rozsahu od  $5^\circ$  do  $30^\circ 2\theta$ .

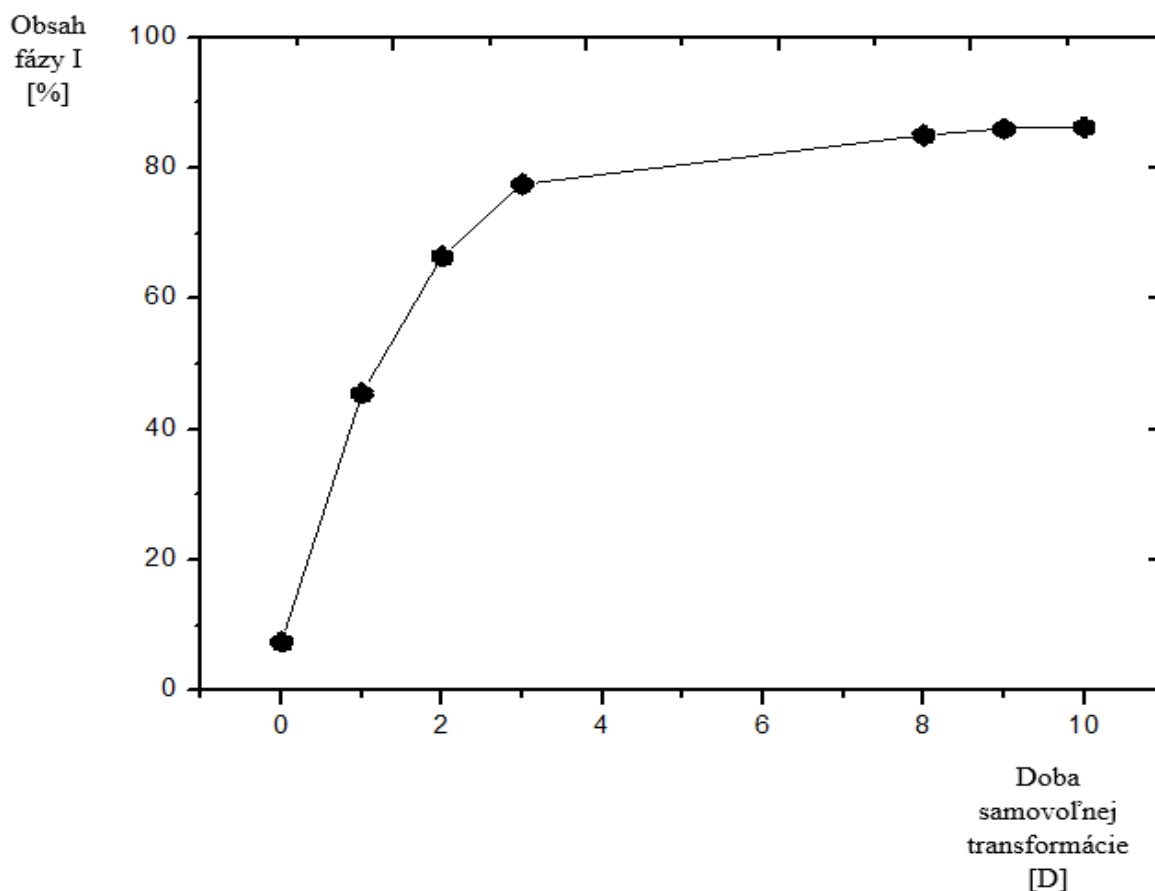
Postup výpočtu:

- Prvým krokom vyhodnotenia obsahu fázy I bolo oddelenie pozadia
- Druhým krokom bolo oddelenie kryštalickej fázy a amorfnej fázy
- Tretím krokom bolo stanovenie výšky pík, ktoré prislúchajú jednotlivým kryštalickým fázam. Fázy I prislúchajú píky s Millerovými indexami rovín (110, 211, 300). Fázy II prislúchajú píky s Millerovými indexami rovín (200, 220, 213). Výška píku bola meraná od jeho vrcholu až po krivku, ktorá oddeľuje amorfnú fázu od kryštalickej fázy
- Posledným krokom bolo stanovenie pomeru výšok jednotlivých pík prislúchajúcim jednotlivým kryštalickým fázam. Tento výpočet prebehol ako súčet výšok pík fázy I a tento súčet bol podelený súčtom výšok všetkých pík prislúchajúcich fáze I ako aj fáze II.

## 13 ANALÝZA VÝSLEDKOV

### 13.1 Referenčné stanovenie rýchlosti transformácie na fázu I bez pôsobenia mechanického namáhania

V grafe 1 sa nachádza krivka, ktorá poukazuje na vývoj obsahu fázy I bez mechanického namáhania pri izbovej teplote. Na horizontálnej osi sa nachádza doba, počas ktorej bol pozorovaný vývoj obsahu fázy I. Na vertikálnej osi sa nachádza percento obsahu fázy I. Prakticky ihneď po nastrekovaní vzoriek, obsah fázy I nepresiahol hodnotu 10%. V priebehu 24 hodín dochádza k rapídnejmu a zároveň najrýchlejšiemu nárastu obsahu fázy I. V priebehu prvých troch dní od vyrobenia vzoriek bol nárast obsahu fázy I najrýchlejší. V ďalších dňoch už rýchlosť nárastu obsahu fázy I bola podstatne pozvoľnejšia. Po desiatich dňoch pozorovania, hodnoty obsahu fázy I neprekročili hodnotu 90 %.



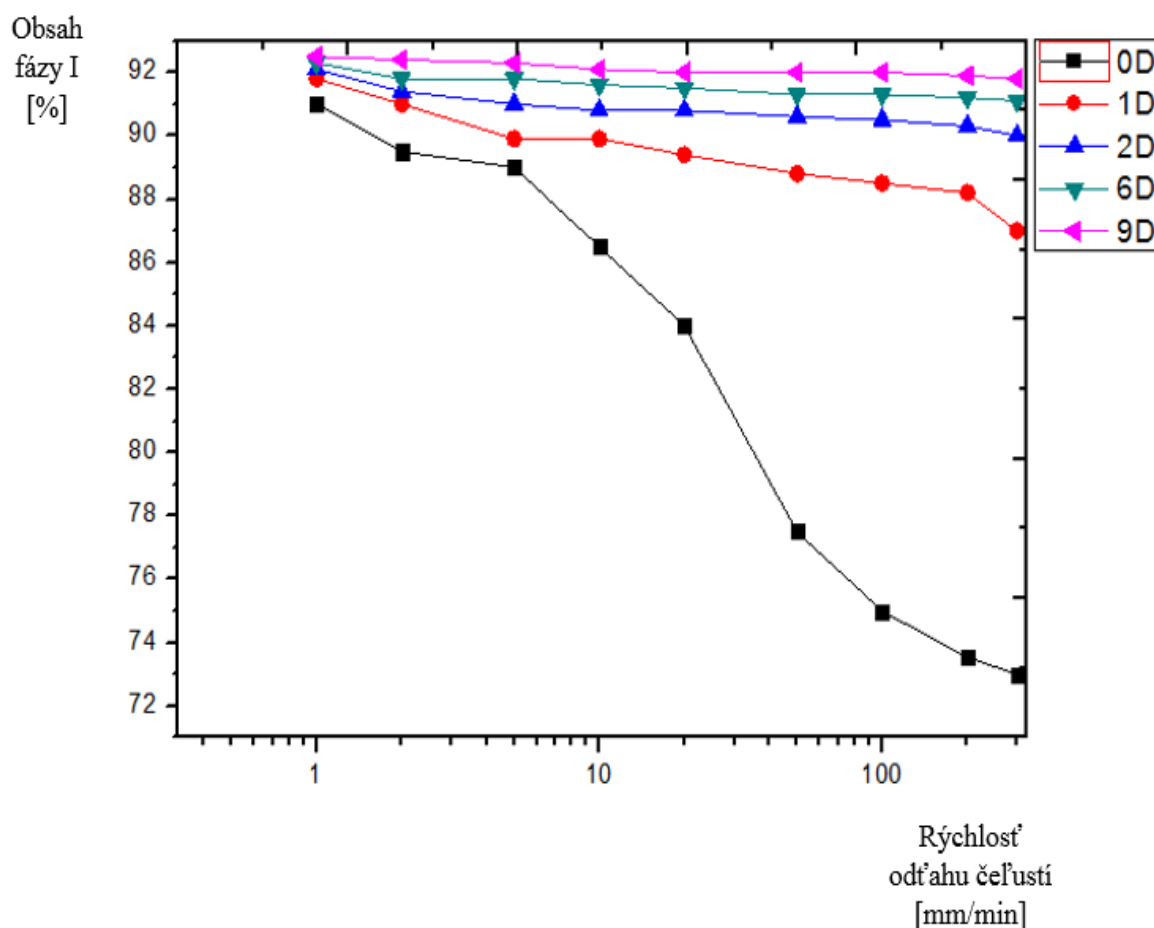
Graf 1 Vývoj obsahu fázy I bez pôsobenia mechanického namáhania pri izbovej teplote

### 13.2 Vývoj obsahu fázy I vplyvom pôsobenia rôznych rýchlostí odťahu čel'ustí pri ťahovej skúške

V grafe 2 sa na horizontálnej osi nachádza rýchlosť odťahu čel'ustí a na vertikálnej osi sa nachádza percento obsahu fázy I. V porovnaní s grafom 1 je zrejmé že vplyv ťahového napätie výrazne urýchlil proces transformácie na fázu I. Prakticky, hodnoty získané po desiatich dňoch samovoľnej transformácie sa veľmi približujú hodnotám po vykonaní ťahovej skúšky s minimálnym časom samovoľnej transformácie.

Pri vzorkách, ktoré boli prakticky ihneď po vstrekaní vystavené ťahovej skúške sú pozorované výrazné zmeny v porovnaní s ostatnými vzorkami, ktoré dlhšie samovoľne transformovali. Pri vzorkách s minimálnym časom samovoľnej transformácie dochádza k výraznému zníženiu rýchlosti transformácie s rastúcou rýchlosťou odťahu čel'ustí pri ťa-

hovej skúške. Pri tomto type vzoriek a pri rýchlosti odťahu čelustí 1 mm/min došlo k výraznému nárastu obsahu fázy I a to na hodnotu až 91 %. Pri rýchlosti odťahu čelustí 300 mm/min došlo taktiež k nárastu obsahu fázy I, ale v porovnaní s rýchlosťou 1mm/min sa obsah fázy I zvýšil len na hodnotu 73 %. Porovnávaním ostatných vzoriek, ktoré samovoľne transformovali dlhšiu dobu sú rozdiely menej výrazné. Napríklad pri vzorke, ktorá samovoľne transformovala 9 dní a pri rýchlosti odťahu čelustí ťahovej skúšky 1 mm/min obsah fázy I vzrástol na hodnotu 92,5 %. Pri tomto type vzoriek a pri rýchlosti odťahu čelustí 300 mm/min obsah fázy I vzrástol na hodnotu 91,8 %. Týmito zisteniami dochádzame k záveru, že pri narastajúcej rýchlosti odťahu čelustí dochádza k poklesu rýchlosti transformácie na fázu I. Taktiež príčinou menších rozdielov obsahu fázy I na meniacich sa rýchlostiach odťahu bol vplyv samovoľne narastajúceho obsahu fázy I.

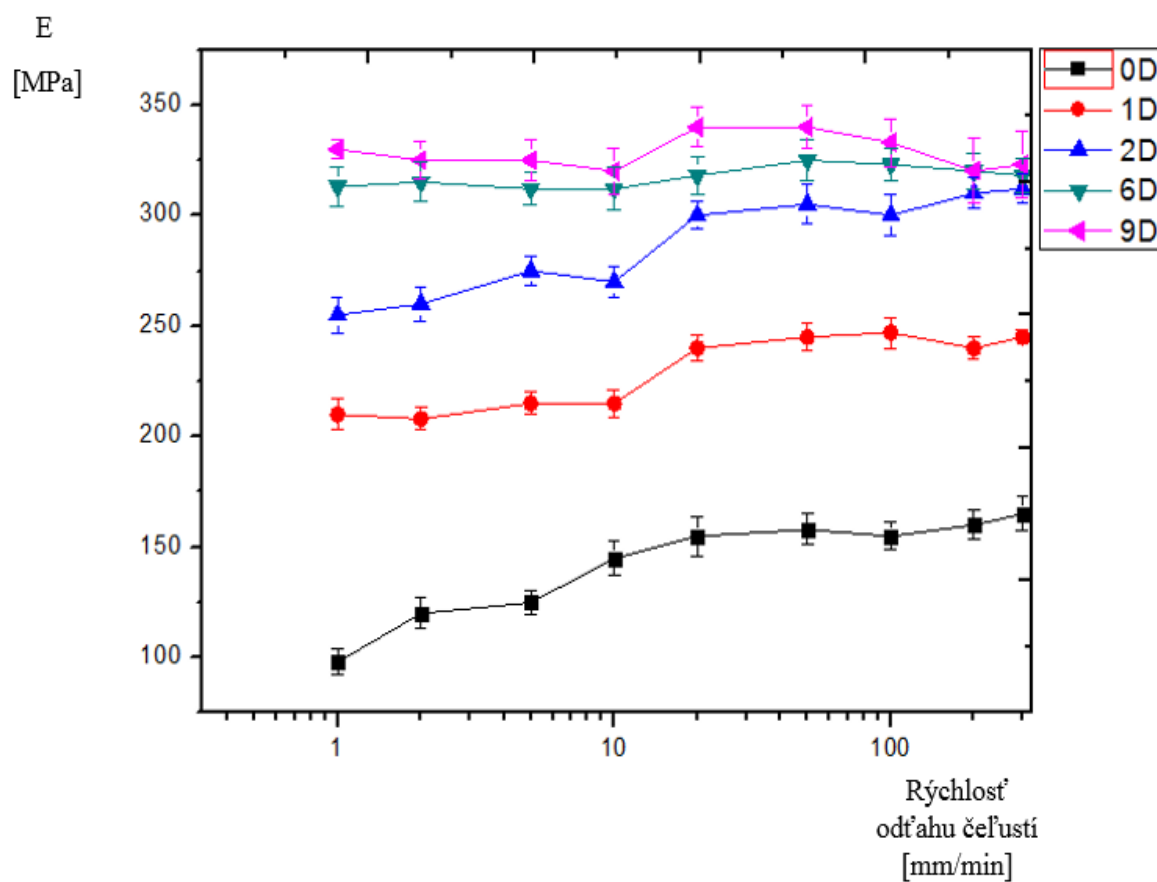


Graf 2 Vývoj obsahu fázy I na čase samovoľnej transformácie a rýchlosti odťahu čelustí pri ťahovej skúške



### 13.3 Vplyv rýchlosti odťahu čelústí na vývoj modulu pružnosti E

V grafe 3 sa na horizontálnej osi nachádza rýchlosť odťahu čelústi a na vertikálnej osi sa nachádza modul pružnosti E. Z tohto grafu je zrejmé, že vplyv samovoľnej transformácie výrazne prispieva k zmene modulu pružnosti E, k jeho nárastu. Po prvom dni rýchlosť nárastu modulu pružnosti je takmer dvojnásobná. Dlhším pôsobením doby samovoľnej transformácie modul pružnosti E taktiež narastá, ale už nie v takej miere ako v prvých troch dňoch. Vo všeobecnosti je známe, že fáza I vykazuje lepšie mechanické vlastnosti, hlavne čo sa týka modulu pružnosti E a z grafu 1 je známe, že pôsobením doby samovoľnej transformácie rastie aj obsah fázy I, čo má za následok aj nárast hodnoty modulu pružnosti E. Ďalším zistením bolo, že so zvyšujúcou rýchlosťou odťahu čelústí narastá aj modul pružnosti. Najvýraznejší nárast modulu pružnosti bol pozorovaný pri vzorke s minimálnou dobou samovoľnej transformácie. Pri vzorkách s dlhšími dobami samovoľnej transformácie už nárast modulu pružnosti nebol tak výrazný. V úvode tohto popisu grafu 3 je zmienené, že s rastúcou dobou samovoľnej transformácie rastie aj obsah fázy I, čo spôsobí lepšie mechanické vlastnosti. V grafe 2 je naopak zmienené že s rastúcou rýchlosťou odťahu čelústí klesá obsah fázy I, čo by malo spôsobiť pokles modulu pružnosti. Avšak v našom prípade s rastúcou rýchlosťou odťahu čelústí rastie aj modul pružnosti. Tento jav pravdepodobne súvisí s relaxáciou polymérnych reťazcov. Pri rýchlosti deformácie, ktorá je nižšia ako relaxačná doba polymérneho reťazca dochádza k vyššiemu neusporiadaniu reťazcov (rozpletanie). Naopak pri rýchlostiach deformácie vyššej ako je relaxačná doba polymérneho reťazca nedochádza k takému výraznému neusporiadaniu reťazcov, čiže preto musí byť vynaložené väčšie napätie na jeho deformáciu a preto narastá modul pružnosti. Záverom tohto merania je, že so zvyšujúcou sa rýchlosťou odťahu čelústí pri ťahovej skúške dochádza k nárastu modulu pružnosti E.



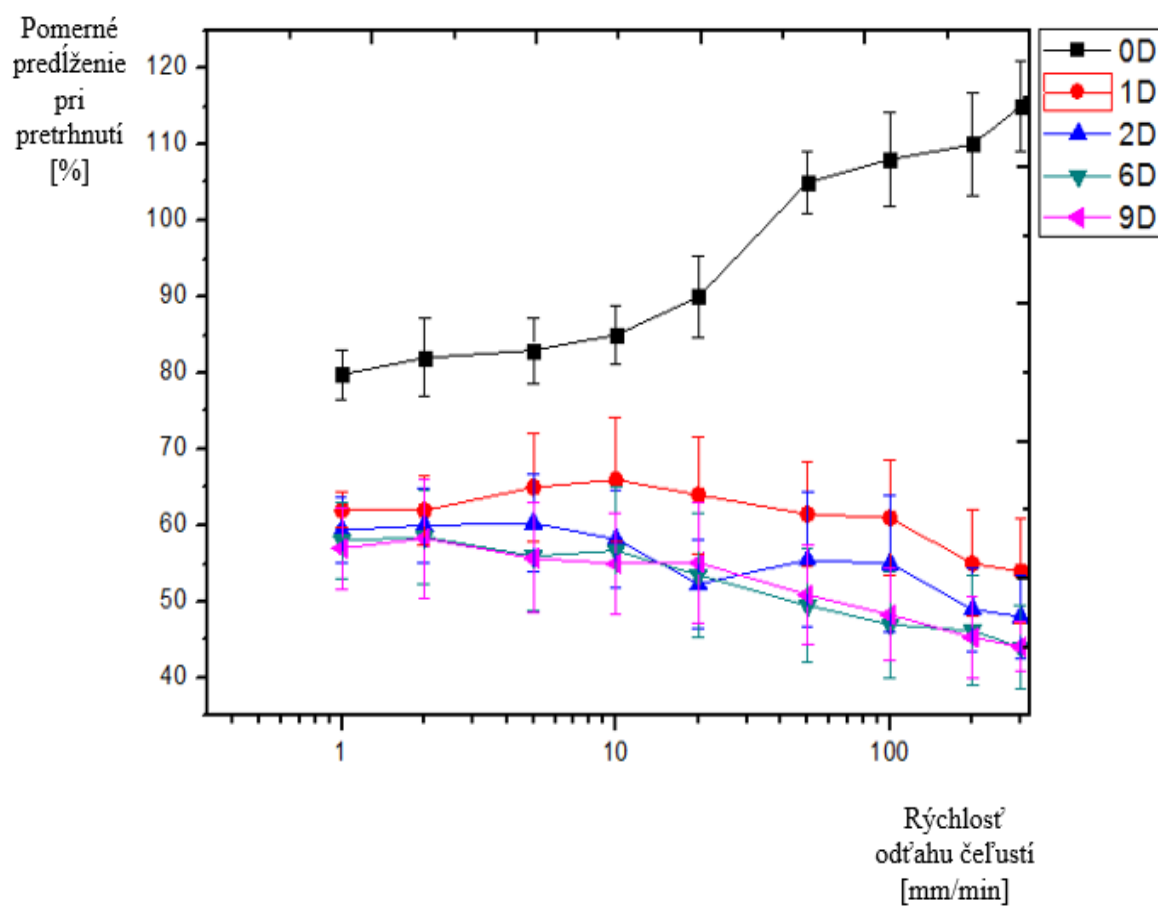
Graf 3 Vplyv rýchlosti odťahu čel'ustí a pôsobenie času samovoľnej transformácie na vývoj modulu pružnosti E

### 13.4 Vplyv rýchlosti odťahu čelústí na vývoj pomerného predĺženia pri pretrhnutí

V grafe 4 sa na horizontálnej osi nachádza rýchlosť odťahu čelústí a na osi vertikálnej sa nachádza pomerné predĺženie pri pretrhnutí. Z tohto grafu je zrejmé, že výrazný vplyv na predĺženie pri pretrhnutí má doba samovoľnej transformácie na fázu I. Porovnaním vzoriek pri rovnakej rýchlosti odťahu čelústí a rôznych časoch samovoľnej transformácie dochádzame k záveru, že pomerné predĺženie pri pretrhnutí výrazne klesá. Vhodným príkladom je rovnaká rýchlosť odťahu čelústí 300 mm/min a porovnaním vzoriek, pričom jedna z nich samovoľne transformovala len minimálne a druhá samovoľne transformovala po dobu deviatich dní. Vzorka, ktorá samovoľne transformovala len minimálny čas, jej pomerné predĺženie dosahovalo hodnôt vyšších ako 110%. Naopak pri vzorke, ktorá samovoľne transformovala po dobu deviatich dní, jej pomerné predĺženie pri pretrhnutí nepresiahlo hodnotu 50%.

Ďalším zaujímavým zistením bolo, že pri vzorkách, ktoré samovoľne transformovali dlhšiu dobu, sa pri zvyšujúcej rýchlosti odťahu znižovalo pomerné predĺženie pri pretrhnutí. Pravdepodobne to bolo spôsobené vplyvom zvýšeného obsahu fázy I, kedy materiál vykazuje menšie pomerné predĺženie. Tento jav pravdepodobne taktiež súvisí s rýchlosťou odťahu čelústí, čiže rýchlosťou deformácie reťazcov a relaxačnými dobami polymérnych reťazcov. Pri nižšej rýchlosti deformácie ako je rýchlosť relaxácie polymérnych reťazcov, dochádza k rozpletaniu pravidelne usporiadaných štruktúr a vznikajú tým menej usporiadané štruktúry, ktoré sú schopné sa lepšie dlžiť. Naopak pri rýchlosti deformácie vyššej ako je rýchlosť relaxácie polymérnych reťazcov, nedochádza k rozpletaniu pravidelne usporiadaných štruktúr a tým pádom nie sú tieto reťazce schopné veľkého dlženia.

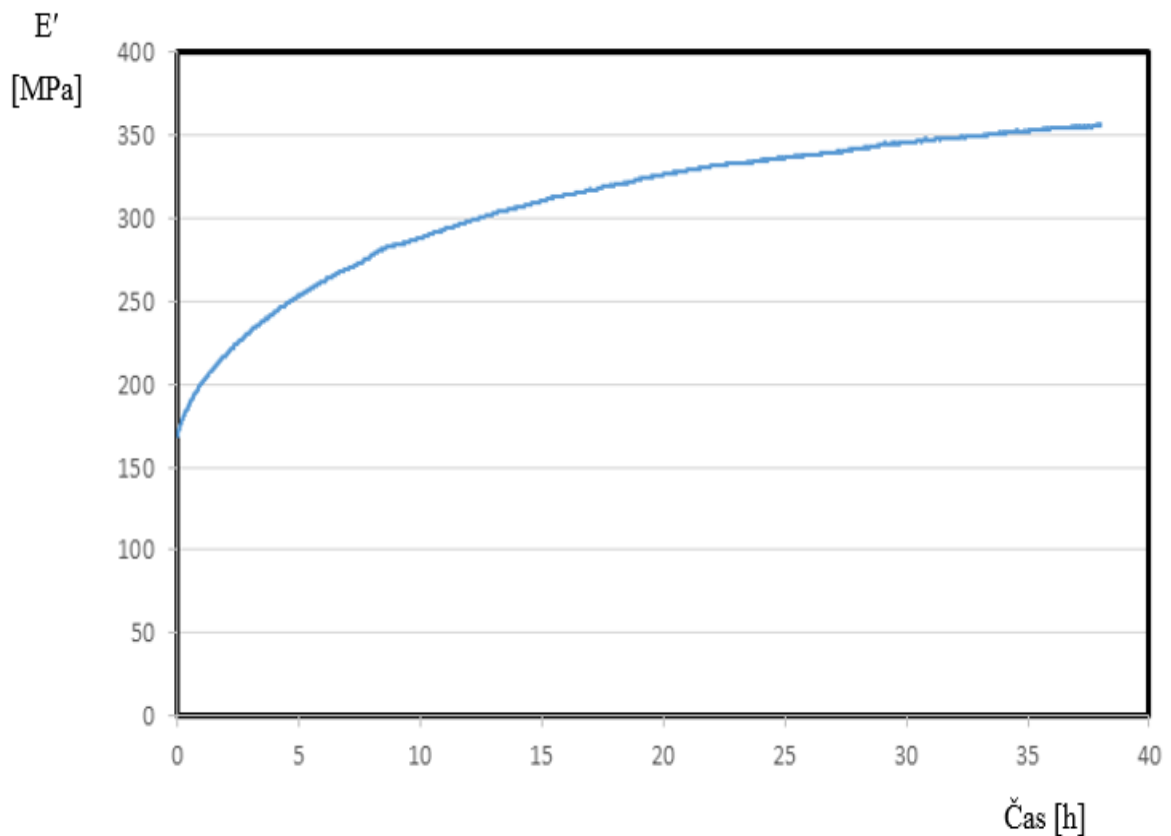
Zaujímavým zistením je, že pri vzorkách, ktoré samovoľne transformovali len minimálnu dobu sa so zvyšujúcou rýchlosťou odťahu čelústí zvyšuje aj pomerné predĺženie pri pretrhnutí. Tento jav je možné odôvodniť s pomocou grafu 2. S rastúcou rýchlosťou odťahu čelústí klesá rýchlosť transformácie na fázu I a pri vzorkách, ktoré samovoľne transformovali len minimálny čas, bol tento pokles najvýraznejší.



Graf 4 Vplyv rýchlosti odťahu čeľustí na vývoj pomerného predĺženie pri pretrhnutí

### 13.5 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj elastického modulu $E'$

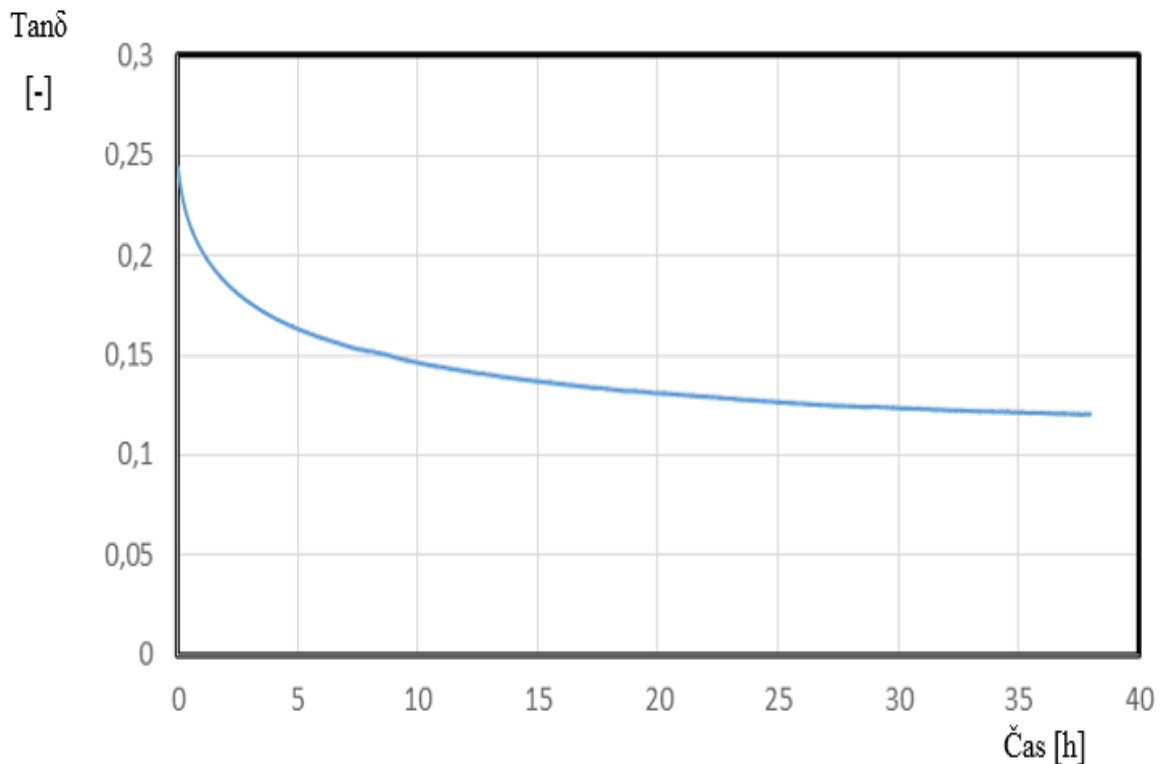
V grafe 5 sa na horizontálnej osi nachádza čas pôsobiaceho namáhania a na osi vertikálnej sa nachádza modul pružnosti  $E'$ . Z tohto grafu je zrejmé, že modul pružnosti narastá s časom. Najrýchlejší nárast modulu pružnosti bol zaznamenaný v čase prvých siedmych hodín od spustenia merania. Nárast modulu pružnosti úzko súvisí s nárastom obsahu fázy I. Po siedmych hodinách, nárast modulu pružnosti už nevykazuje takú strmú stúpania. Pravdepodobne je to spôsobené tým, že najväčší obsah fázy I stransformuje práve v priebehu prvých siedmych hodín. Neskôr už nedochádza k tak veľkému nárastu obsahu fázy I.



Graf 5 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj modulu pružnosti  $E'$

### 13.6 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj $\text{tg}\delta$

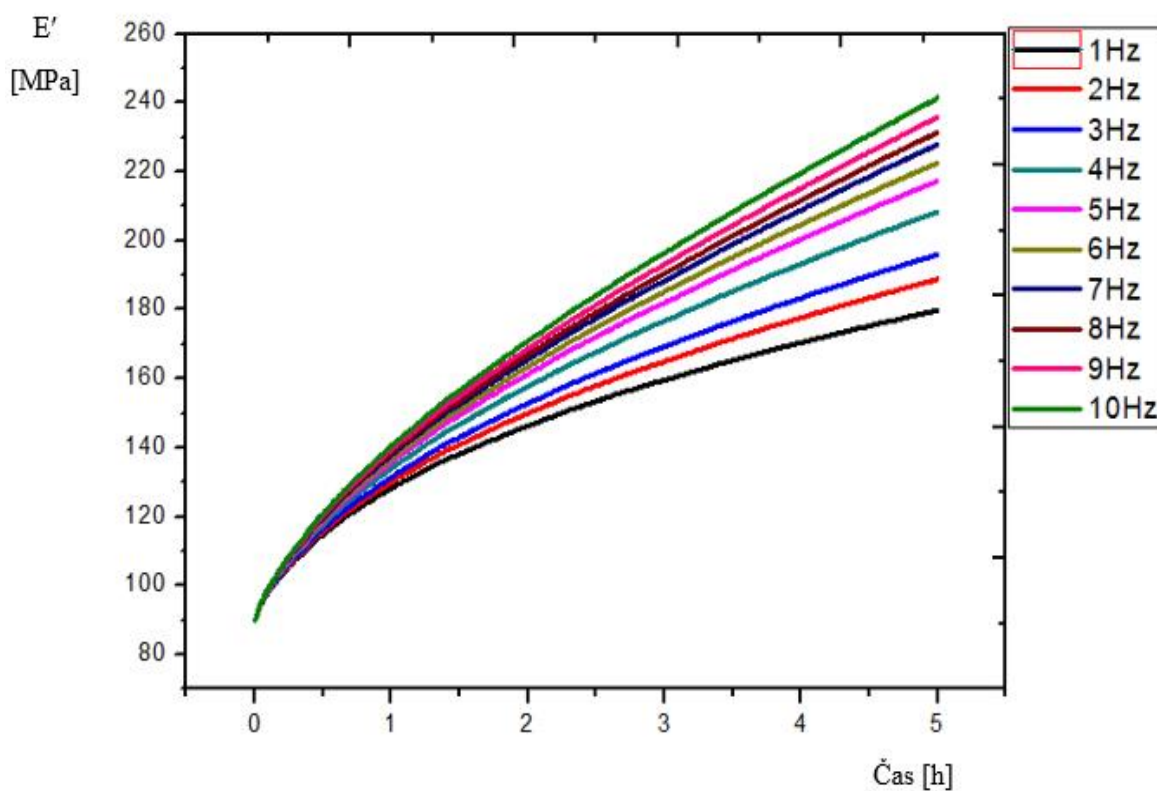
V grafe 6 sa na horizontálnej osi nachádza čas pôsobiaceho namáhania a na vertikálnej osi sa nachádza  $\text{tg}\delta$ .  $\text{Tg}\delta$  úzko súvisí s modulom pružnosti. Z tohto grafu je zrejmé, že najstrmší pokles hodnoty  $\text{tg}\delta$  je v priebehu prvých siedmych hodín. Je to spôsobené rýchlim nárastom elastického modulu  $E'$ . Stratový modul  $E''$  počas celej doby merania vzrástol v porovnaní s elastickým modulom len minimálne. Po desiatich hodinách sa strmosť klesania znižuje a začína sa vytvárať plató. Je to spôsobené pomalším nárastom elastického modulu  $E'$ .



Graf 6 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj  $\text{tg}\delta$

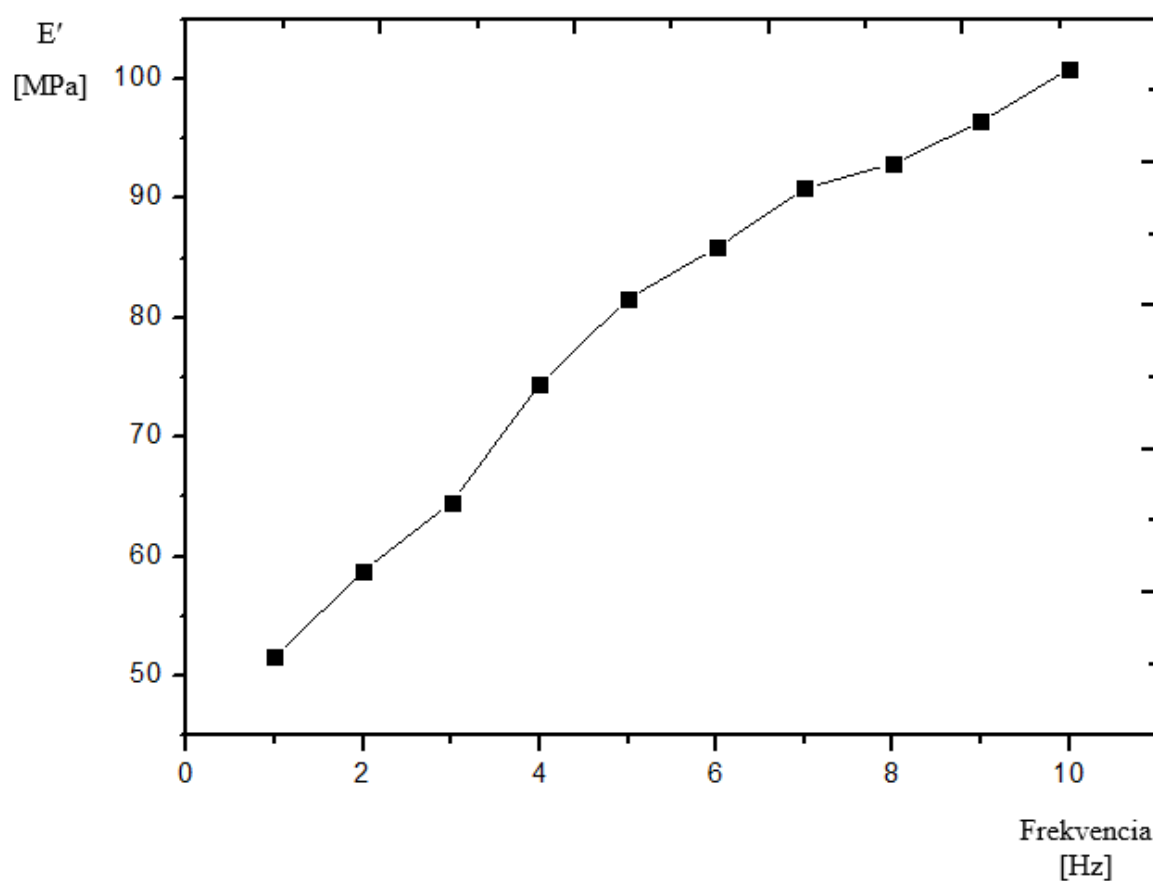
### 13.7 Vplyv pôsobenia rôznych frekvencií kmitavého namáhania na vývoj elastického modulu $E'$

V grafe 7 sa na horizontálnej osi nachádza doba pôsobenia kmitavého, dynamického namáhania. Na vertikálnej osi sa nachádza elastický modul  $E'$ . Z tohto grafu je zrejmé, že vplyv intenzity dynamického, kmitavého namáhania výrazne ovplyvňuje rýchlosť transformácie na fázu I. S rastúcou intenzitou daného namáhania rastie aj rýchlosť transformácie na fázu I.



Graf 7 Vplyv pôsobenia rôznych frekvencií kmitavého namáhania na vývoj elastického modulu  $E'$

V grafe 8 sa na osi horizontálnej nachádza frekvencia dynamického kmitania a na osi vertikálnej sa nachádza elastický modulu  $E'$ . Z tohto grafu je zrejmé, že najvyšší nárast elastického modulu  $E'$  v časoch 1h a 5h bol pri frekvencii namáhania 10Hz. Tento jav je spôsobený rýchlejšou transformáciou na fázu I.

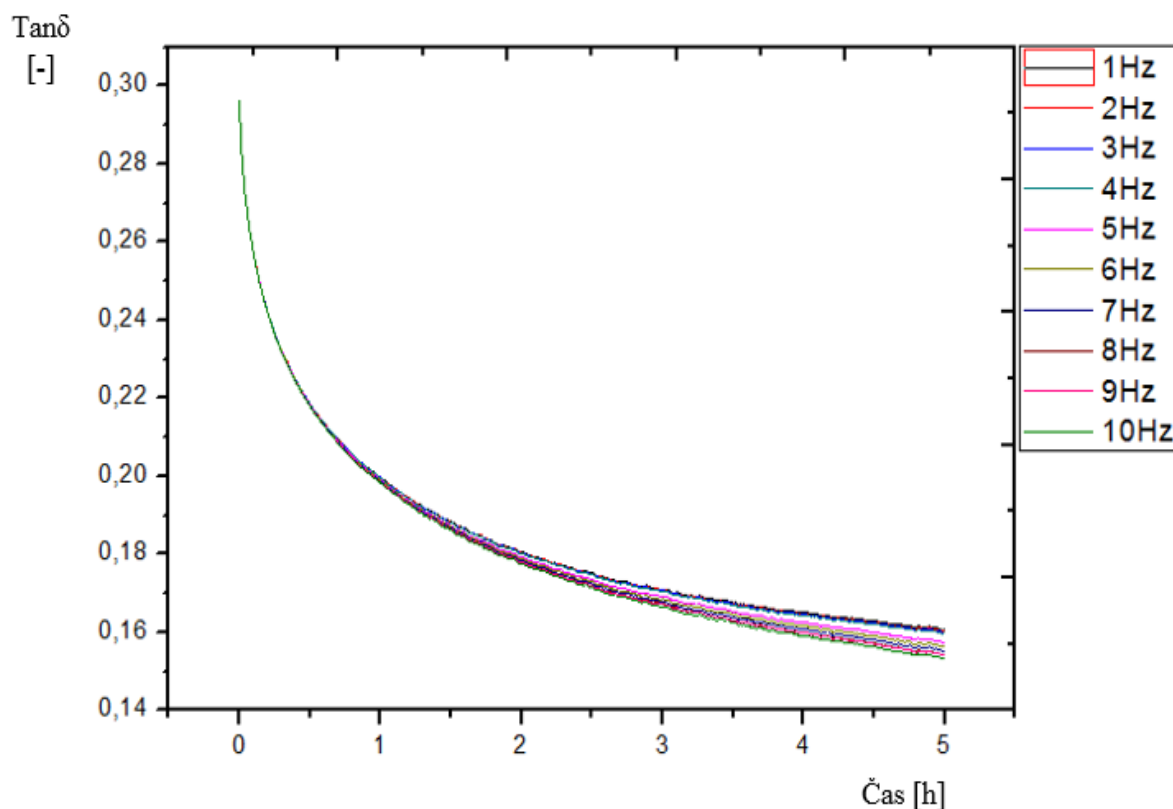


Graf 8 Rozdiel hodnôt elastického modulu  $E'$  v čase 1h a 5h s meniacou sa frekvenciou dynamického namáhania



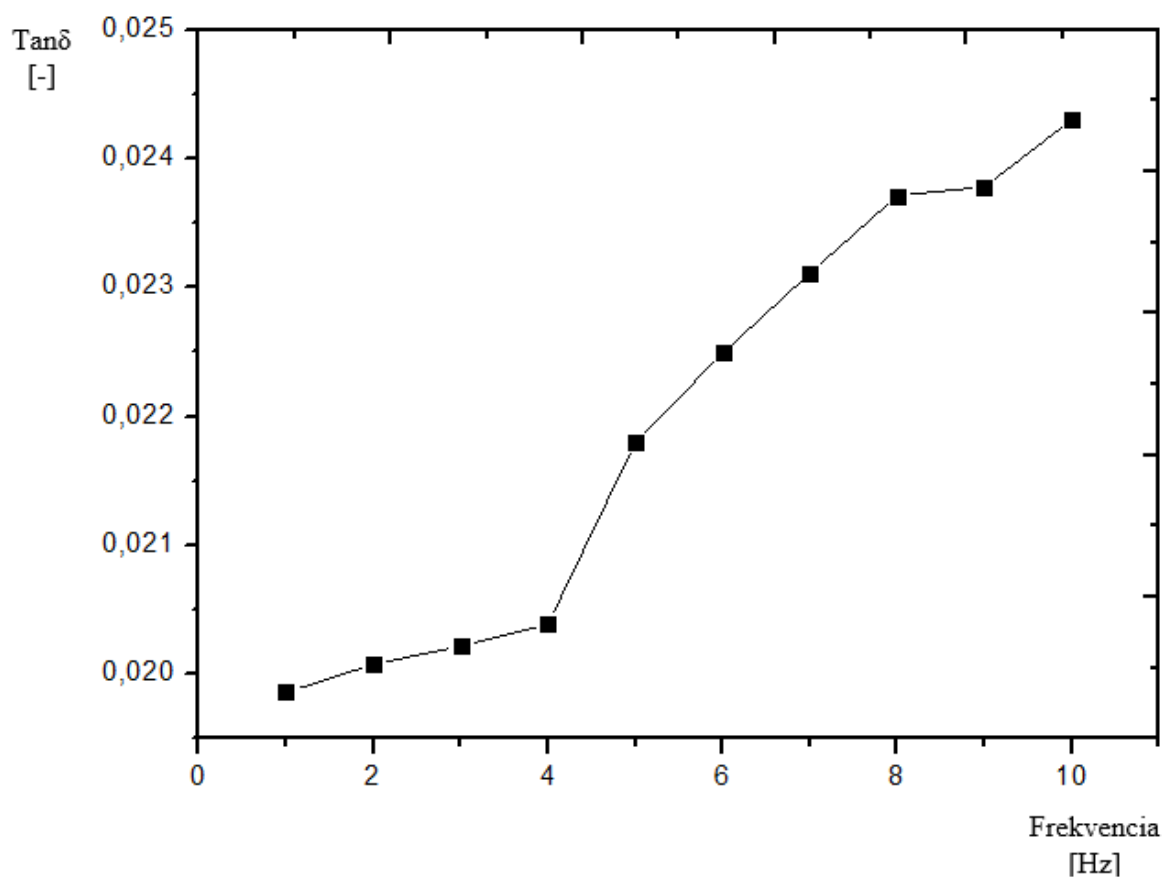
### 13.8 Vplyv pôsobenia rôznych frekvencií kmitavého namáhania na vývoj $\tan\delta$

V grafe 9 sa na horizontálnej osi nachádza doba pôsobenia dynamického, kmitavého namáhania a na osi vertikálnej sa nachádza  $\tan\delta$ . Z tohto obrázku je zrejmé, že s časom pôsobenia dynamického, kmitavého namáhania klesá hodnota  $\tan\delta$ . Najrýchlejší pokles tejto hodnoty bol zaznamenaný v prvých dvoch hodinách pôsobenia spomínaného namáhania. Bolo to spôsobené podstatne rýchlejšim nárastom elastického modulu  $E'$  v porovnaní s nárastom stratového modulu  $E''$ . Postupne sa strmosť poklesu znižovala, až kým nezačala dosahovať plató. Tento jav súvisí s nižšou rýchlosťou nárastu elastického modulu  $E'$ .



Graf 9 Vplyv frekvencie kmitavého namáhania na vývoj  $\tan\delta$

V grafe 10 sa na osi horizontálnej nachádza frekvencia kmitavého namáhania a na osi vertikálnej sa nachádza  $\tan\delta$ . Z tohto grafu je zrejmé, že najvyšší nárast rozdielu  $\tan\delta$  v časoch 2h a 5h bol pri frekvencii 10Hz. Tento jav bol spôsobený rýchlejšim procesom transformácie na fázu I.



Graf 10 Rozdiel hodnôt  $\tan\delta$  pri čase 2h a 5h pri rastúcej frekvencii dynamického namáhania

## 13.9 Zhrňující tabulky

Tabulka 6 Namerané hodnoty obsahu fázy I

Rýchlost odtáhu čelustí [mm/min]	Obsah fázy I [%] 0D samo- vol'nej trans- formácie	Obsah fázy I [%] 1D samo- vol'nej trans- formácie	Obsah fázy I [%] 2D samo- vol'nej trans- formácie	Obsah fázy I [%] 6D samo- vol'nej trans- formácie	Obsah fázy I [%] 9D samo- vol'nej trans- formácie
1	91	91,8	92,1	92,3	92,5
2	89,5	91	91,4	91,8	92,4
5	89	89,9	91	91,8	92,3
10	86,5	89,9	90,8	91,6	92,1
20	84	89,4	90,8	91,5	92
50	77,5	88,8	90,6	91,3	92
100	75	88,5	90,5	91,3	92
200	73,5	88,2	90,3	91,2	91,9
300	73	87	90	91,1	91,7

Tabulka 7 Namerané a vypočítané hodnoty modulu pružnosti E

Rýchlost odtáhu čelustí [mm/min]	E [MPa] 0D samo- vol'nej trans- formácie	E [MPa] 1D samo- vol'nej trans- formácie	E [MPa] 2D samo- vol'nej trans- formácie	E [MPa] 6D samo- vol'nej trans- formácie	E [MPa] 9D samo- vol'nej trans- formácie
1	98	210	255	313	330
2	120	208	260	315	325
5	125	215	275	312	325
10	145	215	270	312	320
20	155	240	300	318	340
50	158	245	305	325	340

100	155	247	300	323	333
200	160	240	310	320	320
300	165	245	312	318	323

Tabuľka 8 Namerané a vypočítané hodnoty pomerného predĺženia [%]

Rýchlosť odťahu čeľustí [mm/min]	$\varepsilon$ [%] 0D samo-voľnej transformácie	$\varepsilon$ [%] 1D samo-voľnej transformácie	$\varepsilon$ [%] 2D samo-voľnej transformácie	$\varepsilon$ [%] 6D samo-voľnej transformácie	$\varepsilon$ [%] 9D samo-voľnej transformácie
1	79,8	62	59,4	58	57
2	82	62	60	58,5	58,3
5	83	65	60,3	56	55,7
10	85	66	58,2	56,7	55
20	90	64	52,3	53,5	55,1
50	105	61,5	55,5	49,5	50,9
100	108	61	55	47	48,3
200	110	55	49	46,2	45,3
300	115	54	48	44	44,1

Tabuľka 9 Namerané hodnoty elastického modulu  $E'$  a  $\tan\delta$ 

Frekvencia [Hz]	$E'$ [MPa]	$\tan\delta$ [-]
	Rozdiel hodnôt v časoch 1h a 5h	Rozdiel hodnôt v časoch 2h a 5h
1	51,6	0,0199
2	58,8	0,0201
3	64,6	0,0202

4	74,4	0,0204
5	81,6	0,0218
6	85,8	0,0225
7	90,8	0,0231
8	92,9	0,0237
9	96,4	0,0238
10	100,8	0,0243

## ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo štúdium transformácie z fázy II do fázy I v PB-1 mechanickými analýzami. K meraniam sa používali lisované a vstrekané vzorky. Na vstrekaných vzorkách prebiehala ťahová skúška pri izbovej teplote. Pri tomto type skúšky sa menila rýchlosť odťahu čelustí. Následne po vykonaní skúšky bola vzorka spracovaná röntgenografickým difraktometrom, kde sa zistil obsah fázy I. Výsledkom referenčnej, samovoľnej transformácie vzoriek bolo zistenie, že obsah fázy I sa zvyšuje s časom, ale v porovnaní so vzorkami, ktoré boli vystavené namáhaniu je táto rýchlosť transformácie podstatne nižšia. Zaujímavým zistením bolo, že so zvyšujúcou sa rýchlosťou odťahu čelustí klesá rýchlosť transformácie na fázu I. Táto zmena bola najviac badateľná pri vzorkách, ktoré len minimálne samovoľne transformovali.

Ďalším zistením bolo, že pri zvyšujúcej sa rýchlosti odťahu čelustí narastá aj modul pružnosti. Vo všeobecnosti je známe, že PB-1 s vyšším obsahom fázy I vykazuje lepšie mechanické vlastnosti, avšak v našom prípade, s rýchlosťou odťahu čelustí klesá rýchlosť transformácie na fázu I a narastá modul pružnosti E. Tento jav úzko súvisí s relaxáciou polymérnych reťazcov. Pri rýchlosti deformácie, ktorá je nižšia ako relaxačný čas polymérnych reťazcov dochádza k vyššej neusporiadanosti týchto reťazcov (rozpletanie). Naopak pri rýchlosti deformácie, ktorá je vyššia ako relaxačný čas polymérnych reťazcov, nedochádza k narastaniu neusporiadanosti reťazcov, reťazce sú pravidelnejšie usporiadané, preto pri dĺžení kladie tento materiál vyšší odpor, teda rastie modul pružnosti E.

Bolo zistené, že pri narastajúcom čase samovoľnej transformácie na fázu I, klesá hodnota pomerného predĺženia. Tento fakt úzko súvisí s nárastom obsahu fázy I. Pri zvyšujúcej sa rýchlosti odťahu čelustí pri vzorkách, ktoré samovoľne transformovali len minimálny čas, dochádza k nárastu pomerného predĺženia. Naopak pri vzorkách, ktoré samovoľne transformovali dlhší čas je viditeľný skôr pokles. Tento fakt nárastu pomerného predĺženia súvisí s nižším obsahom fázy I v porovnaní so vzorkami, ktoré samovoľne transformovali dlhší čas.

Pri vzorkách lisovaných, na ktorých bol pozorovaný vplyv dynamického kmitania, boli zistené nasledujúce fakty. Vplyv pôsobenia dynamického kmitania urýchľuje nárast elastického modulu  $E'$ , čo súvisí s rýchlosťou transformácie na fázu I. Taktiež so zvyšovaním intenzity kmitania, rýchlosť nárastu elastického modulu  $E'$  rastie a hodnota  $\tan\delta$  výraz-

nejšie klesá. Najvýraznejší nárast elastického modulu  $E'$  je v priebehu prvých siedmych hodín. Postupne sa rýchlosť nárastu tohto modulu znižuje, až začne vytvárať plató. To znamená, že transformovala na fázu I väčšina obsahu kryštalického podielu PB-1.

Výsledným záverom je, že so zvyšujúcou intenzitou pôsobenia namáhania môže narastať rýchlosť transformácie na fázu I. Avšak v prípade namáhania, kde dochádza k výrazným deštrukčným vplyvom sa so zvyšujúcou intenzitou tohto namáhania rýchlosť transformácie na fázu I môže naopak spomaliť.

Ďalšie štúdie by mohli naviazať na túto diplomovú prácu so zameraním na vplyv mechanického namáhania na rýchlosť transformácie z fázy II do fázy I pri pôsobení rôznych teplôt a zároveň tento proces pozorovať pri rôznych typoch PB-1 a jeho kopolyméroch.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ducháček V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vydání. VŠCHT v Praze, 2006. Dostupné také na WWW: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6).
- [2] Pengju P, Yoshio I. *Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters*. *Progress in Polymer Science* 2009, Vol. 34, pp. 605-640.
- [3] RYBNIKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie I*. Vysoké učení technické v Brně: Rektorát Vysokého učení technického v Brně, 1987. 105 s.
- [4] Basell Polyolefins: Polybutene-1 [online]. © 2008, Dostupné na WWW: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>
- [5] Polybutene Piping Systems Association [online]. © 2013, Dostupné na WWW: <http://www.pbpsa.com/what-is-pb-1>.
- [6] Navrátilová, J. *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II*. UTB, Zlín, FT, zimní semestr, 2014.
- [7] Dolanská, J. *Vliv deformace na přechod II – I u isotaktického PB-1* [online]. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, FT. Vedúci diplomové práce Ing. Martina Hříbová, Ph.D.
- [8] TITAN PLASTIMEX [online]. © 2010, Dostupné na WWW: <http://www.titan-plastimex.cz/images/Produkty/Polybuten.pdf>.
- [9] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha, 2000. Sobotáles, 544 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [10] Kalay, G.; Kalay, C. R. *Structure and Physical Property Relationships in Processed Polybutene-1*. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, Vol. 88, pp. 814-824.
- [11] Androsch, R.; Laura di Lorenzo, M.; Schick, Ch.; Wunderlich, B. *Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)*. *Polymer* 51 (2010), pp. 4639-4662.
- [12] Burns, JR.; Turnbull, D. *Nucleation of crystallization in molten isotactic poly-1-butene*. *J. Poly. Sci. Poly. Phys.* 1968; 6:775-82.



- [13] The ATHAS Data Bank of the thermodynamic functions and glass transition temperatures of polymers. Dostupné na WWW: <http://athas.prz.rzeszow.pl>.
- [14] Silvestre, C.; Cimmino, S.; Di Lorenzo, ML.; *Crystallization of Poly(1-butene)/hydrogenated oligocyclopentadiene blends*. J. Appl. Poly. Sci. 1999;71:1677-90.
- [15] Monasse, B.; Haudin, JM.; *Morphologies and regimes of growth of polybutene crystals in phase II*. Makromol. Chem. Makromol. Symp. 1988; 20/21:295-302.
- [16] Zhang, Xia.; Zhang, Xu.; Shi, G.; *The effect of some additives on the form II to form I phase transformation in polybutene-1*. Thermochim. Acta. 1992;205:245-52.
- [17] Tosaka, M.; Kamijo, T.; Tsuji, M.; Kohjiya, S.; Ogawa, T.; Isoda, S.; et al. *High-resolution transmission electron microscopy of crystal transformation insolution-grown lamellae of isotactic polybutene-1*. Macromolecules 2000; 33:9666-72.
- [18] Di Lorenzo, ML.; Righetti, MC.; Wunderlich, B.; *Influence of crystal polymorphism on the three-phase structure and on the thermal properties of isotactic poly(1-butene)*. Macromolecules 2009;42:9312-20.
- [19] Halama, R.; a kol. *Pružnost a pevnost – interaktivní studijní materiál*. [online]. © 2012 Dostupný na WWW: <http://mi21.vsb.cz/sites/mi21.vsb.cz/files/unit/pruznost-pevnost-obraz.pdf>.
- [20] Kovačik, J.; Beniač, M. *PRUŽNOSŤ A PEVNOSŤ PRE ŠPECIÁLNE INŽIERSTVO*. [online]. © 2005 Dostupné na WWW: [http://fbi.uniza.sk/ktvi/publikacie/14\\_pruzpevprospecing\\_s\\_2005.pdf](http://fbi.uniza.sk/ktvi/publikacie/14_pruzpevprospecing_s_2005.pdf).
- [21] Murčinková, Z. *PRUŽNOSŤ A PEVNOSŤ I – Teória a príklady*. Technická univerzita v Košiciach. Prešov, 2013. 189s. ISBN 978-80-553-1567-6.
- [22] Kaszonyiova, M., F. Rybníkáč, P. H. Geil. *Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1)*. Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics. 2005, 44(3), 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [23] White, J. L., Choi, D. D. *Polyolefins – Processing, Structure development and properties*. The university of Akron, 2005. 255s. ISBN 1-56990-369-7.

- [24] Doleží, V., Galis, D. *Mechanika II – Výukový manuál*. Střední škola průmyslová a umělecká. Opava, 2009. Dostupné na WWW: [http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/Mechanika\\_II\\_vyukovy\\_manual\\_na\\_SSPU\\_Opava.pdf](http://www.sspu-opava.cz/UserFiles/File/Mechanika_II_vyukovy_manual_na_SSPU_Opava.pdf).
- [25] Plánička, F., Zajíček, M., Adámek, V. *Ohyb (napjatost)*. Západočeská univerzita v Plzni. Podpůrné materiály pro studium předmětu Pružnost a pevnost 1. [online] Dostupné na WWW: <http://www.kme.zcu.cz/kmet/pp/ohyb-a-napjatost/shrnuti.pdf>.
- [26] Chempoint. *Termická analýza – dynamická mechanická analýza (DMA)*. [online]. Dostupné na WWW: <http://www.chempoint.cz/kucerik-3>.
- [27] Vaníček, J. *Metody termické analýzy – Dynamicko-mechanická analýza (DMA)*. Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec. [online]. Dostupné na WWW: [http://www.kmi.tul.cz/studijni\\_materialy/data/2013-04-17/08-43-42.pdf](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-42.pdf).
- [28] Svinčák, J. *Návrh zariadenia pre meranie tlmiacich vlastností konštrukčných materiálov* [online]. Trnava, 2011. Diplomová práce. Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave. Vedúci diplomovej práce doc. Ing. Milan Nad', CSc.
- [29] Menard, K. P. *Dynamic mechanical analysis - a practical introduction*. CRC Press LLC, 1999. 205 p.
- [30] Deng, M. S. Hou, L. Ye. *Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data*. Polymer Testing. Vol. 26, Issue 6, 2007, p. 803-813.
- [31] TA Instruments, 2980 Dynamic Mechanical Analyzer Operator's Manual, 1997. Dostupné na WWW: [http://www.t-k-e.com/handbooks/Handbook\\_DMA2980.pdf](http://www.t-k-e.com/handbooks/Handbook_DMA2980.pdf).
- [32] Ehrenstein, G.W. Riedel, G. Trawiel, P. *Thermal Analysis of Plastics : Theory and Practice*. Munich, Carl Hanser, 2004. 368 s.
- [33] Hatakeyama, T. Quinn, F. X. *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Druhé vydanie. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 1999. 189 s.
- [34] Polanský, R. *Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení*. ZČU v Plzni, fakulta elektrotechnická. Vol. 12, No.5, 2010. ISSN 1213-1539.

- [35] Ramachandran, V. S. et al., *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Norwich, New York, U.S.A. William)
- [36] Sperling, L. H. *Introduction to PHYSICAL POLYMER SCIENCE*. Štvrté vydanie. Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania. © 2006. ISBN-13 978-0-471-70606-9.
- [37] Rubin, I. D. *POLY (1-BUTENE)-its preparation and properties*. Copyright © 1968, Gordon and Breach, New York. 67-28233.
- [38] Berková, K., Beníček, L., Čermák, R., Chvátalová, L. *Vývoj fyzikálních a mechanických vlastností během fázové transformace v poly(1-butenu)*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, FT. Vol. 5. Plasty a kaučuk, 2011/7-8.
- [39] Chvátalová L, Beníček L, Berková K, Čermák R, Obadal M, Verney V, Commereuc S. Effect of Annealing Temperature on Phase Composition and Tensile Properties in Isotactic Poly(1-butene). *Journal of Applied Polymer Science* 2011, Vol. 124, pp. 3407-3412.
- [40] Rybníkář, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s.
- [41] Meissner, B., Zilvar, V. *Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Vyd. 1. Praha – Nakladatelství technické literatury, 1987, 308s.
- [42] Uhlík, P. Šucha, V. *Röntgenová difrakční analýza*. Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta Přírodovedecká. Dostupné na WWW: [http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/RTG\\_cast2.pdf](http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/dalsi-cteni/sucha/RTG_cast2.pdf).
- [43] Dobročka, Edmund. *Analýza kryštalických tenkých vrstiev pomocou difrakcie röntgenového žiarenia*. Elektrotechnický ústav SAV, Bratislava. Dostupné na WWW: [matnet.sav.sk/data/files/1062.ppt](http://matnet.sav.sk/data/files/1062.ppt).
- [44] Ozeáš.sdb.cz: Rentgenová difrakce [online]. 2007-10-11 Dostupné z: <http://ozeas.sdb.cz/panska/2A/kazi/>
- [45] ENTEC, LyondellBasell Industries, Polybutene – 1 PB 0300M [online]. © 2016. Dostupné z WWW: <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=43838&FMT=PDF&E=94003>.

- [46] Mae, H., Omiya, M., Kishimoto, K. *Effects of strain rate and relaxation rate on elastic modulus of semi-crystalline polymer*. Transactions of Jascom Vol. 7, No.2. March, 2008. Paper No. 06-080317.
- [47] Galdabini. Benchtop testing machines – QUASAR 25 [online]. © 2016. Dostupné z WWW: <http://www.galdabini.it/products/material-testing-machines/benchtop-testing-machines/>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PB-1	Polybuten-1
PVC	Polyvinylchlorid
PIB	Polyizobutylén
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
iPP	Izotaktický Polypropylén
$\rho_I$	Hustota fázy I
$\rho_{II}$	Hustota fázy II
MAF	Metastabilná amorfná fáza polybutenu-1
RAF	Stabilná amorfná fáza polybutenu-1
$T_m$	Teplota tavenia
$T_g$	Teplota skelného prechodu
ITT	Index toku taveniny
P1 a P2	Paralelné roviny
D	Vzdialenosť dĺžky
$\Theta$	Uhol dopadu lúča na kryštalickú rovinu
DMA	Dynamicko-mechanická analýza
$\tan\delta$	Stratový činiteľ
$E^*$	Komplexný, dynamický modul
E	Modul pružnosti
$E'$	Elastický modul
$E''$	Stratový modul
$\varepsilon_0$	Maximálna amplitúda deformácie
$\sigma_0$	Maximálna amplitúda napätia

$\omega$	Frekvencia zaťaženia
RTG	Röntgenové žiarenia
$\sigma$	Napätie
$\varepsilon$	Pomerné predĺženie
N	Normálová sila
S	Obsah plochy prierezu materiálu
l	Pôvodná veľkosť rozmerov pred deformáciou
$\Delta l$	Zmena rozmerov po deformáciou
$M_o$	Ohybový moment
V	Posúvajúca, priečna sila
$\lambda$	Vlnová dĺžka
LDPE	Nízko-hustotný polyetylén
HDPE	Vysoko-hustotný polyetylén
USA	Spojené štáty americké
$M_k$	Krútiaci moment
G	Šmykový modul pružnosti

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obrázok 1 Grafické znázornenie kryštalickej štruktúry II a I PB-1 [11] .....	18
Obrázok 2 Vývoj jednotlivých krystalických modifikácií v PB-1 [22] .....	20
Obrázok 3 Závislosť normálového napätia na pomernom predĺžení [21] .....	22
Obrázok 4 Znázornenie vzorky zaťaženej ťahovou silou [19] .....	23
Obrázok 5 Pôsobenie momentu, tlaku a ťahu v priereze vzorky [24] .....	25
Obrázok 6 Ťahový diagram pre húževnatý materiál [21] .....	26
Obrázok 7 Závislosť napätia a pomernej deformácie pre krehký, húževnatý a elastomerný materiál [36] .....	28
Obrázok 8 Reorganizácia polymérnej štruktúry pri mechanickom namáhaní [36] .....	29
Obrázok 9 Vplyv rýchlosti deformácie na vývoj modulu pružnosti E [46] .....	30
Obrázok 10 Vplyv obsahu kryštalinity a zmeny rýchlosti deformácie na vývoj modulu pružnosti E [46] .....	31
Obrázok 11 Deformácia lamelového modelu pri rôznych deformačných rýchlostiach (ľavá časť – menšia deformačná rýchlosť) a (pravá časť vyššia deformačná rýchlosť) [46] .....	32
Obrázok 12 Hysterézna slučka pre cyklicky zaťažovaný materiál [28] .....	34
Obrázok 13 Priebeh napätia a deformácie viskoelastického materiálu [32] .....	36
Obrázok 14 Grafické znázornenie závislosti medzi modulmi $E^*$ , $E'$ a $E''$ [34] .....	37
Obrázok 15 Ťahový diagram pre vylisovaný PB-1, vplyv pôsobenia izbovej teploty [37] .....	41
Obrázok 16 Závislosť medzi klzu PB-1 na teplote [37] .....	43
Obrázok 17 Priebeh tečenia PE(1), PP(2), PB-1(3), pod napätím 150 kg/cm <sup>2</sup> a pri teplote 23°C [37] .....	44
Obrázok 18 Závislosti obsahu fázy I a ťahového modulu na dobe temperácie [39] .....	46
Obrázok 19 Schéma röntgenovej lampy [43] .....	47
Obrázok 20 Schéma difrakcie [42] .....	49
Obrázok 21 Transformácia z Debyegramu (dole) do difraktogramu (hore) [44] .....	50
Obrázok 22 Ručný lis .....	54
Obrázok 23 Hydraulický lis .....	55
Obrázok 24 Kovový lisovací rámik (50 mm x 5 mm x 2 mm) .....	56
Obrázok 25 Vylisovaná vzorka .....	56

Obrázok 26 Vstrekovacie zariadenie od firmy DEMAG s označením ergotech 50-200 system .....	57
Obrázok 27 Zariadenia od firmy Galdabini s označením QUASAR 25 [47] .....	58
Obrázok 28 Dynamický mechanický analyzátor DMA1 od firmy METTLER TOLEDO .....	59
Obrázok 29 Röntgenografický difraktometer od firmy PANalytical s označením X Pert Pro [7] .....	60



**ZOZNAM GRAFOV**

Graf 1 Vývoj obsahu fázy I bez pôsobenia mechanického namáhania pri izbovej teplo.....	63
Graf 2 Vývoj obsahu fázy I na čase samovoľnej transformácie a rýchlosti odťahu čelústí pri ťahovej skúške .....	64
Graf 3 Vplyv rýchlosti odťahu čelústí a pôsobenie času samovoľnej transformácie na vývoj modulu pružnosti E .....	66
Graf 4 Vplyv rýchlosti odťahu čelústí na vývoj pomerného predĺženie pri pretrhnutí .....	68
Graf 5 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj modulu pružnosti $E'$ .....	69
Graf 6 Vplyv pôsobenia kmitavého dynamického namáhania na vývoj $tg\delta$ .....	70
Graf 7 Vplyv pôsobenia rôznych frekvencií kmitavého namáhania na vývoj elas- tického modulu $E'$ .....	71
Graf 8 Rozdiel hodnôt elastického modulu $E'$ v čase 1h a 5h s meniacou sa frek- venciou dynamického namáhania.....	72
Graf 9 Vplyv frekvencie kmitavého namáhania na vývoj $\tan\delta$ .....	73
Graf 10 Rozdiel hodnôt $\tan\delta$ pri čase 2h a 5h pri rastúcej frekvencii dynamického namáhania.....	74

**ZOZNAM TABULIEK**

Tabuľka 1 Kryštalické formy a reťazcové konformácie vybraných polyolefinov .....	21
Tabuľka 2 Hodnoty modulu pružnosti E pre LDPE, HDPE, PB-1, PP [6].....	40
Tabuľka 3 Vplyv pôsobenia izbovej teploty na mechanické vlastnosti vylisovaného PB-1 [37] .....	42
Tabuľka 4 Vplyv obsahu plniva (sadze) na mechanické vlastnosti PB-1 [37] .....	44
Tabuľka 5 Fyzikálno-mechanické vlastnosti PB 0300M [45] .....	53
Tabuľka 6 Namerané hodnoty obsahu fázy I .....	75
Tabuľka 7 Namerané a vypočítané hodnoty modulu pružnosti E.....	75
Tabuľka 8 Namerané a vypočítané hodnoty pomerného predĺženia [%].....	76
Tabuľka 9 Namerané hodnoty elastického modulu E' a tan $\delta$ .....	76