

# Vplyv botnania v parách Xylénu na prechod II-I u isotaktického PB-1

Bc. Mária Schmidtbauer

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Mária Schmidbauer**

Osobní číslo: **T130001**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Řízení jakosti**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv botnění v parách Xylenu na přechod II-I  
u isotaktického PB-1**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární řešení na dané téma
2. Připravte vzorky isotaktického polybutenu -1 a podrobně je botněte v parách Xylenu a různých prostředích
3. Stanovte rychlost fázového přechodu II na I pomocí rtg difrakce
4. Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti a porovnejte

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**dle doporučení vedoucího diplomové práce**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**30. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2015**

Ve Zlíně dne 9. února 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*




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

## 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 5.5.2015

  
.....

<sup>14</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 nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

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

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

<sup>15</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>16</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 díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odporčí-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cieľom tejto diplomovej práce je zhodnotiť vplyv botnania v parách Xylénu na prechod II – I u isotaktického polybuténu-1.

Teoretická časť sa zaoberá kryštalizáciou polymérov, vlastnostiam isotaktického polybuténu-1 a jeho prechodu fázy II na fázu I.

Praktická časť zobrazuje prípravu vzoriek, vyhodnocovanie a porovnávanie nameraných dát z RTG difrakčnej analýzy.

Pre výskum boli použité štyri vzorky iPB typu PB 0110M, PB 0300M, PB 0400M a PB 8640M od výrobcu LyondellBasell.

Bolo preukázané výrazné urýchlenie prechodu fázy II – I v parách xylénu.

Kľúčové slová: isotaktický polybutén-1, fázová premena II – I, RTG difrakcia

## **ABSTRACT**

The aim of the presented master`s thesis is to study the effect of swelling in Xylene vapor on the phase transformation II to I of isotactic polybutene-1.

The theoretical part deals with polymer crystallization, properties of isotactic polybutene-1, and the phase transition of II to I.

The practical part describes the samples preparation, data analysis and comparing measurements of the X-ray diffraction results.

For the practical study four different samples of isotactic polybutene-1 (PB 0110M, PB 0300M, PB 0400M and PB 8640M) produced by LyondellBasell were used.

Has been shown to significantly speed up the transition phase II – I in xylene vapors.

Keywords: isotactic polybutene-1, phase II – I transition, X-ray diffraction

PodĎakovanie:

Touto cestou vyslovujem poĎakovanie Ing. Martine Hřřbovej Ph.D. za pomoc, odborné vedenie, cenné rady, pripomienky a hlavne drahocenný čas, ktorý venovala meraniam a konzultáciám k mojej diplomovej práci.

Ďakujem taktieĎ prof. Ing. Frantiřkovi Rybnikářovi CSc. za čas a vysvetlenie nejasností, ktoré mi pomohli zorientovať sa v danej problematike.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>11</b>
<b>1 KRYŠTALIZÁCIA POLYMÉROV</b> .....	<b>12</b>
1.1 FÁZOVÁ ŠTRUKTÚRA .....	12
1.2 ŠTRUKTÚRA POLYMÉROV V TUHOM STAVE .....	14
1.2.1 Chemická štruktúra .....	14
1.2.2 Fyzikálna štruktúra.....	14
1.3 FYZIKÁLNA ŠTRUKTÚRA POLYMÉROV .....	15
1.3.1 Konformácia.....	15
1.3.2 Nadmolekulová štruktúra .....	15
1.3.3 Orientácia .....	15
1.3.4 Kryštalinita.....	15
1.3.4.1 Amorfná štruktúra.....	15
1.3.4.2 Kryštalická štruktúra.....	16
1.3.4.3 Semikryštalická štruktúra .....	17
1.4 KRYŠTALIZAČNÁ SCHOPNOSŤ .....	17
1.4.1 Nukleácia.....	18
1.4.2 Rast kryštálov .....	19
1.5 RÝCHLOSŤ KRYŠTALIZÁCIE .....	20
1.5.1 Primárna kryštalizácia .....	20
1.5.2 Sekundárna kryštalizácia.....	21
1.6 POLYMORFIZMUS .....	22
1.7 STARNUTIE POLYMÉROV .....	22
<b>2 MERANIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY</b> .....	<b>24</b>
2.1 RTG DIFRAKCIA .....	24
2.1.1 Braggova rovnica .....	26
2.1.2 Časti RTG difraktometra.....	26
2.1.3 RTG žiarenie .....	27
<b>3 VPLYV CHEMIKÁLIÍ NA POLYOLEFÍNY</b> .....	<b>28</b>
3.1 FYZIKÁLNY VPLYV CHEMIKÁLIÍ .....	29
3.2 CHEMICKÝ VPLYV CHEMIKÁLIÍ .....	29
<b>4 XYLÉN</b> .....	<b>30</b>
<b>5 ISOTAKTICKÝ POLYBUTÉN-1</b> .....	<b>31</b>
5.1 VÝROBA .....	31
5.2 CHARAKTERISTIKA.....	32
5.3 POUŽITIE IPB-1 .....	33
5.4 KRYŠTALICKÉ FÁZY .....	33
5.5 VPLYVY VONKAJŠIEHO PROSTREDIA .....	36
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>38</b>
<b>6 CIEĽ PRÁCE</b> .....	<b>39</b>
<b>7 POPISOVÉ LISTY MATERIÁLOV</b> .....	<b>40</b>



7.1	MATERIÁL PB 0110M.....	40
7.2	MATERIÁL PB 0300M.....	41
7.3	MATERIÁL PB 0400M.....	41
7.4	MATERIÁL PB 8640M.....	42
7.5	POROVNANIE MATERIÁLOV PODĽA MFI.....	43
<b>8</b>	<b>PRÍPRAVA VZORIEK .....</b>	<b>44</b>
8.1	REFERENČNÁ VZORKA.....	44
8.2	VZORKY VKLADANÉ DO ŠPECIFICKÉHO PROSTREDIA .....	44
8.3	MERANIE VZORIEK RTG ANALÝZOU .....	45
<b>9</b>	<b>METODIKA ZHODNOŤOVANIA.....</b>	<b>46</b>
9.1	KRYŠTALINITA .....	46
9.2	PODIEL FÁZY I.....	46
9.3	POLČAS PRECHODU .....	47
<b>10</b>	<b>TABUĽKA S VÝSLEDKAMI .....</b>	<b>48</b>
<b>11</b>	<b>POROVNANIE VZORIEK.....</b>	<b>50</b>
11.1	POROVNANIE VZORKY PB 0110M.....	50
11.2	POROVNANIE VZORKY PB 0300M.....	66
11.3	POROVNANIE VZORKY PB 0400M.....	69
11.4	POROVNANIE VZORKY PB 8640M.....	73
<b>12</b>	<b>ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV .....</b>	<b>77</b>
	<b>ZÁVER .....</b>	<b>79</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>	<b>80</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....</b>	<b>85</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>87</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>90</b>

## ÚVOD

„Pri štúdiu histórie sme si zvykli označovať veľké epochy rozvoja ľudstva podľa najcharakteristickejšieho materiálu, ktorý človeku slúžil. Tak hovoríme o dobe kamennej, bronzovej, železnej – dobu, v ktorej žijeme, môžeme z tohto hľadiska právom označiť za dobu polymérnu“. [1]

Polymérne materiály sú relatívne nový typ materiálu, ktorý sa začal masovo vyrábať až v 20. storočí. Najvyužívanejšou skupinou syntetických polymérnych materiálov sú polyolefíny, medzi ktoré patri PE, PP a v neposlednej rade najnovší, ale zatiaľ menej často používaný polybutén-1.

Isotaktický polybutén-1 je cenovo prijateľný a má výborné mechanické vlastnosti, čo sú dva dôležité faktory, pre ktoré si získava čoraz väčšie uplatnenie. Má len jednu nevýhodu oproti ostatným polyolefínom, a tou je, že po spracovaní z taveniny samovoľne prechádza z nestabilnej fázy II na stabilnú fázu I, čo znamená, že mení štruktúru a s ňou aj mechanické vlastnosti a rozmery výrobku, čo je pre sériovú výrobu neakceptovateľné.

V teoretickej časti prvej kapitoly som sa venovala základom ako je kryštalizácia polymérov, nukleácia, rast zárodkov, polymorfizmus a starnutie polymérov. Meranie kryštálovej štruktúry RTG difrakciou som popísala v druhej kapitole. Tretiu kapitolu som venovala xylénu a fyzikálno-chemickému vplyvu chemikálií na polyméry. V poslednej kapitole vysvetľujem čo je isotaktický polybutén-1, jeho výrobu, použitie a jeho kryštalické fázy.

Cieľom mojej diplomovej práce je pozorovať vplyv botnania v parách xylénu a rôznych prostrediach na prechod fázy II na I. Tento prechod je najdôležitejšou časťou dnešného svetového výskumu, nakoľko tento samovoľný prechod trvá približne 14 dní, čo je pri dnešných nárokoch príliš dlhý čas. Preto by bolo riešením nájsť spôsob urýchlenia tohto prechodu, alebo stabilizovať nestabilnú fázu II, aby už k samovoľnému prechodu nedošlo.

V praktickej časti som podrobila skúmaniu štyri vzorky isotaktického polybuténu-1 v parách xylénu a porovnávala ich so vzorkami pôsobenými v rôznych prostrediach. Objektom porovnávaní bol vplyv botnania na urýchlenie prechodu fázy II na I, zmena ich polčasu fázového prechodu a množstvo fázy I voči fáze II.

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

# 1 KRYŠTALIZÁCIA POLYMÉROV

## 1.1 Fázová štruktúra

Chemické zloženie, molekulová hmotnosť makromolekulárnej látky, štruktúra a teplota v polyméry rozhodujú v ktorom fázovom stave sa polymér nachádza. Poznáme stav:

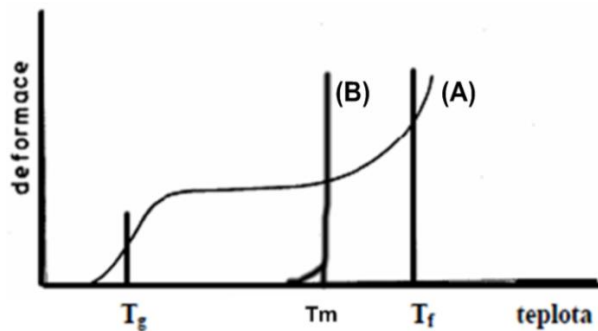
- plynný – vákuové nanášanie polymérov
- kvapalný – roztoky, taveniny, amorfné latky (sklo)
- tuhý
  - kryštalický
  - amorfný
    - sklovitý
    - kaučukovitý
    - plastický

Transformácia prvého radu, ktorá tieto stavy od seba oddeľuje sa uskutočňuje v bodoch tavenia a vyparovania sa. Polyméry o vysokej molárnej hmotnosti sa nevyparujú, ale tesne pred bodom vyparenia sa rozkladajú. V úplne kryštalickom stave sa nenachádzajú žiadne polyméry a mnoho z nich ani nekryštalizuje vôbec, ale miesto toho už pri nízkych teplotách vytvárajú sklovitú štruktúru. Prechod, ktorý oddeľuje sklovitý stav od kvapalného je tzv. kaučukovitý. [5]

- Sklovitý stav (pod teplotou sklovitého prechodu  $T_g$ ) – polymér sa správa ako tuhý, ale krehký materiál s vysokým modulom. [3]
- Kaučukovitý stav (nad teplotou sklovitého prechodu  $T_g$  a pod teplotou toku  $T_f$ ) – polymér sa správa ako vysoko elastický ohybný materiál a javí sa súčasne ako kvapalina, pretože jednotlivé úseky makromolekúl sa správajú ako nezávislé a súčasne ako tuhá látka, pretože navzájom makromolekuly ako celok nemia svoju polohu. [3]
- Plastický stav (nad teplotou toku  $T_f$ ) – makromolekuly sa pod vplyvom vonkajšej sily navzájom premiestňujú a dochádza k procesu pravého toku ako u nízkomolekulových viskózných kvapalín. [3]

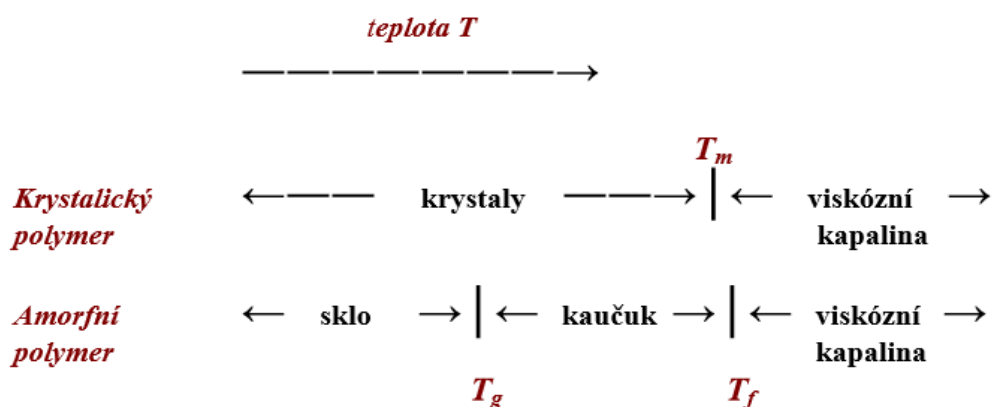
Pre každý polymér je charakteristická termomechanická krivka, ktorá znázorňuje závislosť medzi teplotou a deformáciou, vyvolanou pôsobením konštantnej vonkajšej sily. Pri

amorfnom polyméry je to teplota sklovitého prechodu  $T_g$ , pri kryštalickom polyméry je to teplota tavenia  $T_m$ . [4]



Obr. 1 Termomechanická krivka amorfneho (A) a vysoko kryštalického polyméru (B) [4]

Kryštalické nízkomolekulárne látky majú presne definovanú teplotu tavenia  $T_m$ , pri ktorej prebieha fázový prechod 1. radu - tuhá látka sa mení na kvapalinu. Rovnovážna teplota tavenia polymérov  $T_m$ , je definovaná ako teplota, pri ktorej vymiznú najlepšie vyvinuté kryštály, získané dlhodobou temperáciou polyméru na teplotu blízkej teplote tavenia. Táto rovnovážna teplota leží v hornej medzi teplotného intervalu tavenia a dochádza pri nej k náhlej zmene fyzikálnych veličín. Priebeh tavenia a kryštalizácie výrazne závisí na vonkajších podmienkach - tlaku, rýchlosti ohrevu a chladenia. Teplota kryštalizácie býva nižšia ako teplota tavenia a naopak vyššia ako teplota sklovitého prechodu amorfnej fázy polyméru. [22]



Obr. 2 Schéma rozdelenie jednotlivých fáz v kryštalickom a amorfnom polyméry v závislosti na rastúcej teplote [4]

( $T_g$  – teplota sklovitého prechodu,  $T_m$  – teplota tavenia kryštalického podielu,  $T_f$  – teplota plastického toku tzv. teplota tečenia)

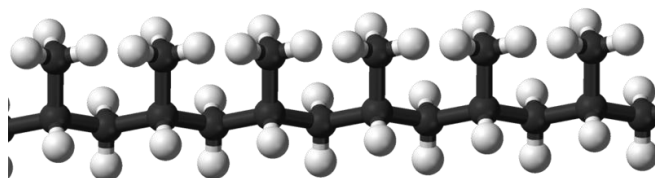
## 1.2 Štruktúra polymérov v tuhom stave

### 1.2.1 Chemická štruktúra

- konštitúcia – molekulová štruktúra je stála a nedá sa fyzikálne meniť (bez narušenia chemických väzieb),
- konfigurácia – priestorové usporiadanie atómov a merov v reťazci polyméru a zmena je možná len pretrhnutím a novým usporiadaním primárnych väzieb. Mení sa s teplotou.

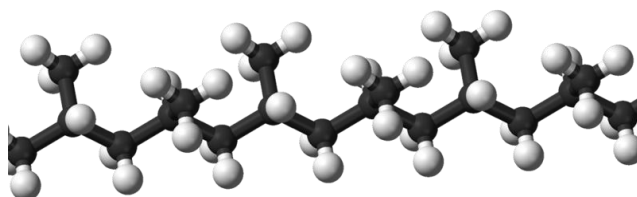
Rovnaké chemické zloženie, ale rozdielne usporiadanie v molekule tzv. izoméry definuje konfiguračná izoméria. Izomér môže byť:

- isotaktický – každá štruktúrna jednotka reťazca má rovnakú sferickú konfiguráciu (na jednej strane roviny),



Obr. 3 Isotaktický izomér

- syndiotaktický – opakujúce sa jednotky sú uložené striedavo nad a pod rovinou polymérneho reťazca,



Obr. 4 Syndiotaktický izomér

- ataktický – náhodné uloženie. [6]

### 1.2.2 Fyzikálna štruktúra

- konformácia
- orientácia
- nadmolekulárna štruktúra – morfológia
- kryštalinita

- amorfná
- kryštalická
- semikryštalická

## 1.3 Fyzikálna štruktúra polymérov

### 1.3.1 Konformácia

Konformácia je okamžité priestorové usporiadanie polymérov vzniknutých v dôsledku rotácie okolo jednoduchých chemických väzieb. Polymérne reťazce majú tvar náhodne zbaleného alebo štatistického klobka. [10]

### 1.3.2 Nadmolekulová štruktúra

Nadmolekulová štruktúra ukazuje vzájomné uloženie polymérnych reťazcov. Tuhé polyméry majú rôznu dĺžku a rozdielny tvar reťazcov a dochádza aj k vzájomnej interakcii ich substituentov. Z toho dôvodu sa v nich môže nachádzať mnoho defektov. Polyméry pozostávajú z makroštruktúr s rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami. Tieto vlastnosti sú určené nadmolekulovou štruktúrou polyméru, ktorá v zásade môže byť:

- kryštalická (semikryštalická) – pravidelne usporiadaná
- amorfná – neusporiadaná pravidelne

Nadmolekulová štruktúra (fyzikálna) významne ovplyvňuje vlastnosti polymérov a jej štúdiom sa zaoberá morfológia polymérov. [2]

### 1.3.3 Orientácia

Orientácia je zmena fyzikálno – mechanických vlastností a zmena konformácie kryštalických polymérov pri zaťažení. Orientácia reťazcov je jednosmerná (osová), plošná a plošne osová. Vyrábajú sa fólie a vlákna. [10]

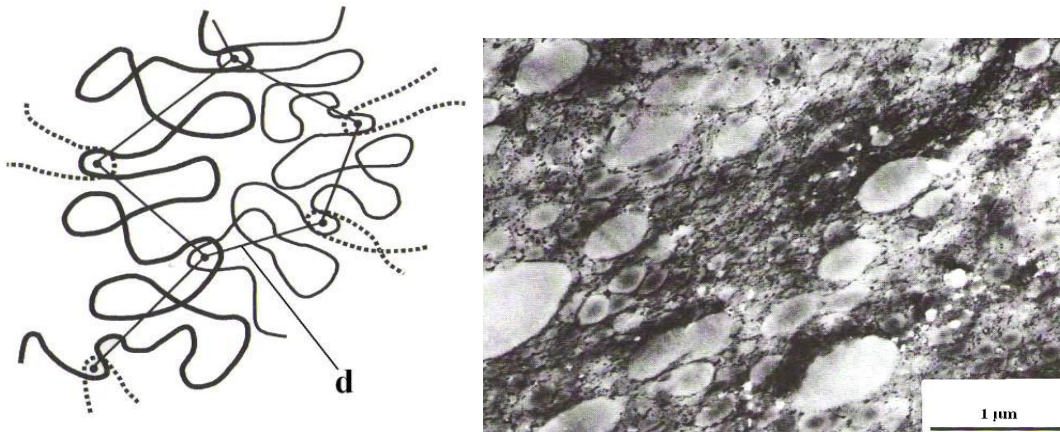
### 1.3.4 Kryštalinita

Kryštalinita udáva pomer medzi kryštalickou fázou a súčtu amorfnej a kryštalickej fázy.

#### 1.3.4.1 Amorfna štruktúra

Amorfny stav bráni makromolekulám usporiadať sa do pravidelných útvarov a zhľukujú sa v rôznych klobkách, v ktorých sú previazané Van der Waalsovými silami. Určujúcim faktorom pevnosti je vzdialenosť uzlov prepletenia reťazcov d v makromolekulách, ktoré vytvá-

rajú nepravidelnú sieť. Vo vnútri posprietanej časti siete sa vyskytujú miesta, kde nie sú makromolekuly prepletené (kratšie makromolekuly alebo konce prepletených makromolekúl) a sú označované ako slabé miesta polyméru. Na obrázku 5. je schéma amorfneho usporiadania s vyznačením uzlov prepletenia a ich vzdialenosti  $d$  a mikroskopická snímka amorfneho polyméru. [2]



Obr. 5 Sieť reťazcov v amorfných polyméroch ( $d$  je vzdialenosť medzi uzlami ich reťazcov) a mikroskopicky zachytená morfológia PVC s doménami veľkosti cca  $0,1\mu\text{m}$  [2]

#### 1.3.4.2 Kryštalická štruktúra

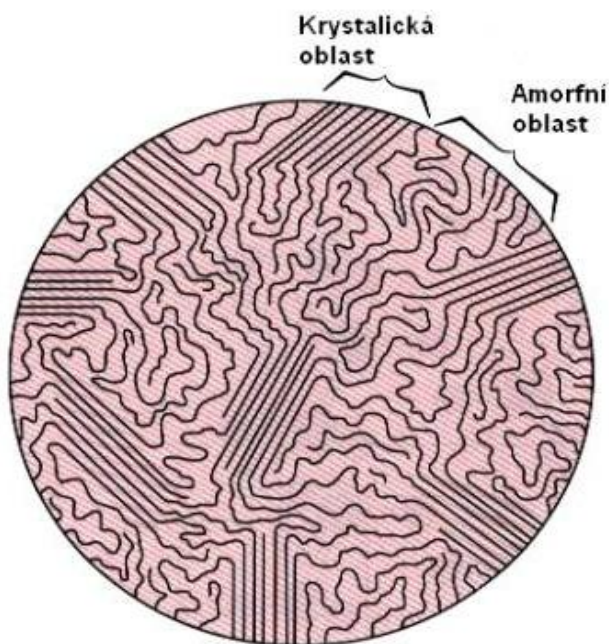
Kryštalická štruktúra vzniká z niektorých lineárnych polymérnych reťazcov a vytvára do určitej miery pravidelné lamelárne útvary. Toto pravidelné usporiadanie sa prirovnáva k pravidelnému kryštalickému usporiadaniu nízkomolekulových látok a označuje sa ako kryštalický alebo semikryštalický stav polyméru. Schopnosť polyméru kryštalizovať ovplyvňujú :

- molekulová štruktúra (molekula bez bočných vetiev symetrická, kratšia, pohyblivý reťazec),
- veľkosť medzimolekulových síl (čím väčšie sú medzimolekulové sily, tým väčší je sklon k usporiadaniu),
- vonkajšie vplyvy (mechanické namáhanie, teplota kryštalizácie, doba kryštalizácie). [2]



### 1.3.4.3 Semikryštalická štruktúra

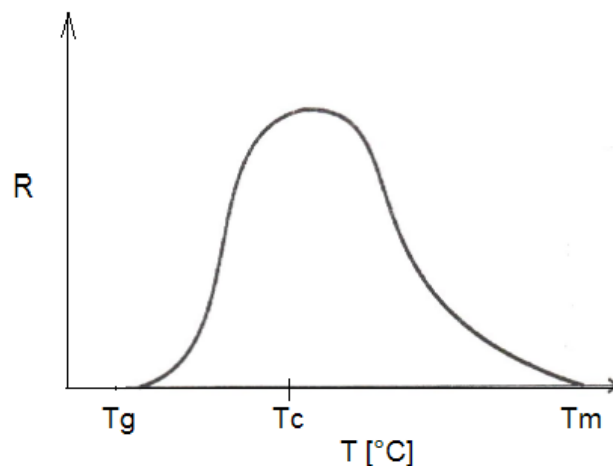
Semikryštalická štruktúra má čiastočne kryštalické usporiadanie makromolekúl. Veľká dĺžka makromolekúl je na prekážku ich úplnej kryštalizácii. Napriek tomu sa aj u polymérov pozoruje kryštalický stav taký, že makromolekuly sú pravidelne usporiadané v obmedzenom objeme, ako znázorňuje obrázok 6. [2]



Obr. 6 Semikryštalický polymér [28]

## 1.4 Kryštalizačná schopnosť

Proces kryštalizácie, tak ako každý iný samovoľný proces je možný iba v nerovnovážnej sústave. Preto ku kryštalizácii môže dôjsť len vtedy, ak ide o podchladenú kvapalinu alebo taveninu. Kryštalizácia môže teda nastávať pri teplotách pod teplotou tavenia a končí v blízkosti teploty sklovitého prechodu ako znázorňuje obrázok 7. Kryštalizačná teplota  $T_c$  rýchlosť kryštalizácie výrazne ovplyvňuje a pre všetky kryštalizácie schopné polyméry je priebeh jej závislosti na teplote podobný. [8]



Obr. 7 Charakter závislosti rýchlosti kryštalizácie polymérov na teplote [8]

Ak leží teplota kryštalizácie ( $T_c$ ) v oblasti blízkej teplote tavenia, je rýchlosť kryštalizácie veľmi malá kvôli malému počtu zárodkov. Pri znižovaní teploty (pod  $T_m$ ) sa rýchlosť kryštalizácie rýchlo zvyšuje. Súčasne s tým sa tiež zvyšuje viskozita taveniny polyméru, čo spolu s poklesom kinetickej energie makromolekúl spôsobuje spomalenie kryštalizačného procesu, a preto po dosiahnutí svojho maxima sa rýchlosť kryštalizácie s klesajúcou teplotou znižuje (smerom k  $T_g$ ). V blízkosti teploty sklovitého prechodu  $T_g$  kryštalizácia ustáva, pretože pohyb segmentov reťazcov je značne obmedzený vysokou viskozitou. Pri kryštalizácii sa molekuly usporadúvajú pomocou tepelného pohybu tak, aby látka dosiahla termodynamické rovnováhy zodpovedajúcej okamžitej teplote. Dosiahnutie rovnovážneho stavu nie je okamžité, výrazne závisí na čase. Ak je však rýchlosť zmeny teploty väčšia ako rýchlostná konštanta ustanovenia rovnováhy, je skryštalizovaný polymér v stabilnom stave. Ak teda proces ochladenie taveniny kryštalizujúceho polyméru prebehne rýchlo pod teplotu  $T_g$ , nemusí polymér vôbec skryštalizovať. Makromolekuly sú v týchto prípadoch „zamrznuté“ v nepravdepodobných polohách. Entropia, čiže neusporiadanosť takéhoto systému je väčšia, než by pri danej teplote mala byť - jedná sa o metastabilný stav. Základným termodynamickým predpokladom ku kryštalizácii je, aby voľná entalpia kvapalnej (amorfnej) fázy bola vyššia ako fáza kryštalická (pevná). [8]

#### 1.4.1 Nukleácia

Nukleácia kryštalizujúcich polymérov je popísaná v Gibbsovej teórii, podľa ktorej sa vplyvom tepelného pohybu tvorí v tavenine vždy určitý počet kryštalizačných zárodkov, ktorý sa exponenciálne znižuje s ich veľkosťou. Ak sa tavenina ochladí na teplotu nižšiu ako je

teplota topenia  $T_m$ , zväčší sa rovnovážne množstvo týchto zárodokov. Pretože k uskutočneniu kryštalizácie je nutné, aby voľná entalpia systému klesala, je dôležité poznať, akým spôsobom voľná Gibbsova energia  $\Delta G$  závisí na veľkosti kryštalizačných zárodokov. [8]

Nukleácia môže byť:

- homogénna
- heterogénna
  - pseudohomogénna

Pri homogénnej nukleácii sa úsekové morfológické útvary vyskytujú v priestore a čase úplne náhodne. Po roztavení a novej kryštalizácii nie sú rovnaké útvary na rovnakých miestach. Kryštalizačné zárodky vznikajú v polyméry predovšetkým v dôsledku lokálneho kolísania teploty a hmoty a sú tvorené združenými úsekmi reťazca. V bežných podmienkach kryštalizácie polymérov je však tento prípad veľmi zriedkavým javom. [8]

Heterogénna nukleácia je najčastejšia a pri nej zárodky vznikajú na prítomných nehomogenitách - katalyzátoroch, antioxidantoch, stabilizátoroch, rôznych farbivách a pigmentoch, plnive a náhodných nečistotách. V dutinách týchto prísad môžu byť kryštalizačné centrá zachované aj pri teplotách značne vyšších ako je teplota tavenia kryštalickej fázy polyméru. Preto sa po opakovanej kryštalizácii objavuje rast kryštalických útvarov vždy na rovnakých miestach. Pri veľkom množstve cudzích látok sa kryštalické útvary objavujú v polyméry opäť prakticky náhodne v priestore a čase. Tento typ nukleácie sa nazýva pseudohomogénna. [8]

### 1.4.2 Rast kryštálov

Pri teplotách nad teplotou tavenia  $T_m$  je hodnota  $\Delta G$  vždy kladná a neobmedzene rastie s polomerom zárodku - preto ich rast neprebíha. Pod teplotou tavenia voľná entalpia najprv vzrastá a po dosiahnutí istého maxima - tvorbou bariéry - naďalej klesá. Polohe maxima veličiny  $\Delta G$  zodpovedá tzv. kritická veľkosť zárodokov, ktorá je pre každú teplotu iná. Pri malých polomeroch zárodku sa voľná entalpia systému s ich zväčšovaním bude zvyšovať, a preto samovoľný rast zárodokov s polomerom menším ako je kritický, nie je možný. Ak sa takýto zárodok v tavenine vytvorí, okamžite zase zanikne, aj keď je tavenina podchladená. Ak vznikne naopak zárodok s polomerom väčším než je kritický, môže v podchladenej kvapaline rásť, pretože voľná entalpia systému sa bude ďalej znižovať. [8]

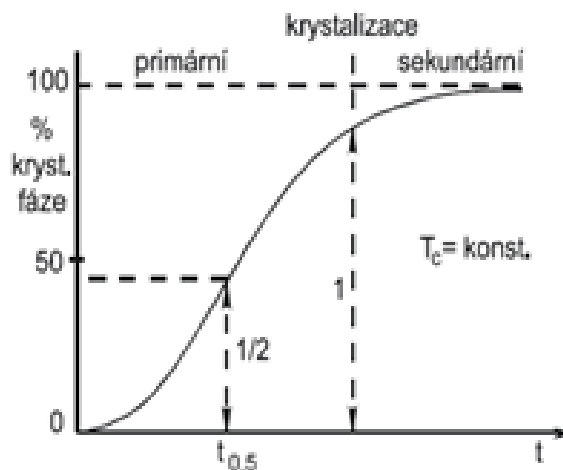
## 1.5 Rýchlosť kryštalizácie

Čiastkové deje rastu kryštalickej fázy sú:

- difúzia polymérnych segmentov k povrchu rastúceho kryštálu,
- difúzia segmentov odmietaných kryštálom od povrchu kryštálu,
- adsorpcia segmentov na povrchu kryštálu za vzniku dvojrozmerného zárodka,
- skladanie molekuly na povrchu v okolí prichyteného zárodka. [8]

Závislosť stupňa kryštalizácie, čiže obsahu kryštalicky usporiadaných oblastí v semikryštalickej sústave na dobe kryštalizácie je vidieť na obrázku 8. [10]

Rýchlosť kryštalizácie popisuje polčas kryštalizácie  $t_{0,5}$ , ktorý udáva, za ako dlho prebehne polovica z maximálnej možnej kryštalizácie. [10]



Obr. 8 Kinetika kryštalizácie [10]

### 1.5.1 Primárna kryštalizácia

Prvý stupeň rýchlosti kryštalizácie sa označuje ako primárna kryštalizácia a v nej sa udeje najväčší podiel premeny. [25]

Kryštalická rýchlosť je určená rýchlosťou vzniku zárodokov (rýchlosť nukleácie) a rýchlosťou rastu vzniknutých zárodokov. Rýchlosť rastu je kriticky závislá na ohybnosti reťazca. Ak predpokladáme, že počet zárodokov je značne veľký, môžeme na kryštalizáciu polymérov aplikovať Avramiho rovnicu. [6]

$$X = 1 - \exp(-Kt^n)$$

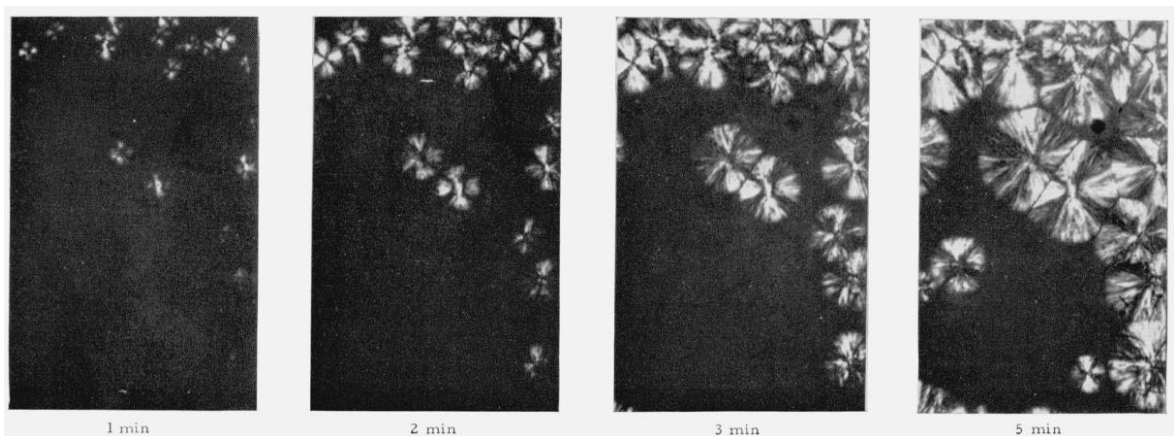
kde  $X$  je podiel kryštalickej fázy,

$n, K$  sú konštanty súvisiace s mechanizmom kryštalizácie (nukleácie a rastu). [6]

### 1.5.2 Sekundárna kryštalizácia

Druhý stupeň sa nazýva sekundárna kryštalizácia a rýchlosť premeny je o poznanie pomalšia. Tu sa usporadúva do už existujúcich lamiel ten materiál, ktorý bol v primárnej kryštalizácii vypudený z primárnych kryštálov pre zlú kryštalizačnú schopnosť. Tým sa veľkosť lamiel zväčšuje ešte niekoľko týždňov až mesiacov. Ak je počet kryštalizačných jadier stály a rýchlosť vzniku porúch malá v porovnaní s rýchlosťou rastu kryštálu, vznikajú jednoduché kryštalizačné útvary. Kryštály sú vo forme ako:

- fibrily (rast jednorozmerný) – valce konštantného priemeru,
- lamely (rast dvojrozmerný, plošný) – vrstvy konštantnej hrúbky,
- sférolity (rast priestorový, rôzne vyvinuté guľovité útvary) – rozkonárovaním kryštálu dochádza ku vzniku dendritov, až úplne zaniká pôvodný kryštalografický smer kryštalizačného jadra. [6] Veľkosť sférolitu je nepriamo úmerná počtu zárodokov a rýchlosti kryštalizácie a priamo úmerná kryštalizačnej teplote. Väčšie a dokonalejšie sférolity vznikajú pri vyšších teplotách a pozvoľnom chladnutí roztaveného polyméru. [38]



Obr. 9 Mikrofotografie ukazujúce rast sférolitu polybuténu-1, ktorý kryštalizoval pri teplote 90,2 °C [38]

Sekundárne dokryštalizovanie má veľký význam z časového hľadiska, nakoľko sa mení kryštalinita a s ňou fyzikálne aj rozmerové vlastnosti, čo nie je v praxi žiaduce. [25]

## 1.6 Polymorfizmus

Mnoho kryštálov vrátane polymérov sú polymorfné, čo znamená, že môžu existovať v kryštalograficky rôznych mriežkach. Každá z týchto kryštalografických modifikácií má svoj vlastný stabilný rozsah tlaku a teploty. Poznáme aj kryštalografické štruktúry, ktoré sú termodynamicky nestabilné, ale kinetické dôvody nedovoľujú ich rýchlej transformácii do stabilných štruktúr. Kryštalografické premeny spôsobené zmenou teploty alebo tlaku môžu byť:

- enantiotropné – vratné
- monotropné – nevratné, nazývané tiež rekryštalizácia [18]

Polymorfné kryštalické transformácie predstavujú prvé zmeny fázovej premeny, podobne ako kryštalizácia taveniny alebo roztoku a sú charakteristické nukleáciou a rastom. Hlavnou hnacou silou pre novú tvorbu fázy v existujúcich kryštáloch je nižšia entalpia stabilnej fázy. Nová fáza nukleácie a jej ďalší rast je príčinou značného rozdielu napätia medzi pôvodnou a novou kryštalickou fázou. V prípade iných metastabilných kryštalických štruktúr s voľnou entalpiou, ležiacich medzi hodnotami pôvodnej a konečnej fázy a konečnom geometrickom vzťahu k pôvodnému nestabilnému kryštálu, sa táto prechodná štruktúra objaví prvá a konečná stabilná fáza vznikne postupne v ďalšom fázovom prechode. To je prípad isotaktického polybuténu-1. [18]

## 1.7 Starnutie polymérov

Polyméry, tak ako aj ostatné organické materiály časom degradujú a starnú. Degradácia je zmena spôsobená rozkladnými reakciami polymérov. Zhluk týchto dvoch dejov mení štruktúru a vlastnosti polymérov, ale nie nutne za zhoršených vlastností. Životný cyklus polymérov ovplyvňuje:

- fyzikálne starnutie – pri spracovávaní sa polymér zahreje nad teplotu sklovitého prechodu, vytvaruje a následne ochladí, čo má za následok samovoľnú zmenu štruktúry a vlastností,
- dokryštalizácia (sekundárna kryštalizácia) – kryštalizácia polymérov neprebehne nikdy úplne a výsledná štruktúra má vady (nedokonalé usporiadanie častíc, niektoré zostali v amorfnom stave) a vplyvom tepelných pohybov sa časom samovoľne časť makromolekúl preskladá čím sa zvýši stupeň kryštalinity,

- dodatočné zmrštenie – hneď po výrobe nie je ustálený stav a časom sa zmenia rozmery výrobku,
- výrobná a povýrobná degradácia – deje sa pri spracovávaní priamo vo výrobnom stroji, kde je polymér vo forme taveniny vystavený mechanickému namáhaniu a vysokej teplote. Povýrobnú degradáciu ovplyvňuje teplota okolia, slnečné žiarenie, vlhkosť, mechanické namáhanie. [29]

## 2 MERANIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY

Štruktúra kryštalických polymérov sa nikdy neskladá len z kryštalickej fázy, ale vždy je tam percentuálne zastúpenie aj fázy amorfnej. Pomer týchto fáz je dôležité poznať, nakoľko má vplyv na fyzikálne a mechanické vlastnosti polyméru. Medzi metódy stanovenia stupňa kryštalinity patria:

- Priama metóda:
  - Röntgenograficky (RTG difrakcia)
- Hustotné metódy:

musíme poznať merné objemy (hustotu) úplne kryštalického a amorfného polyméru, aby bolo možné vypočítať kryštalinitu

  - Pyknometrická metóda – pomocou pyknometra (váži sa sám, so vzorkou, so vzorkou a kvapalinou) sa určí hustota vzorky a ďalej kryštalinita s pomocou hustoty úplne amorfného a kryštalického polyméru.
  - Metóda hydrostatického váženia – stanovenie hustoty a ďalej výpočet kryštalinity.
- Kalorimetrické metódy:
  - DSC (diferenčná kompenzačná kalorimetria) – stanovenie množstva tepla potrebného na zvýšenie teploty vzorky a referenčného materiálu.
  - Infračervená spektrometria – každá kryštalická a amorfná fáza ma svoj charakteristický pás, ktorého intenzita udáva stupeň kryštalinity vzorku.
  - Ramanova spektroskopia – využíva Ramanov jav, ku ktorému dochádza pri interakcii laserového lúča s elektrónmi skúšaného materiálu. [25]

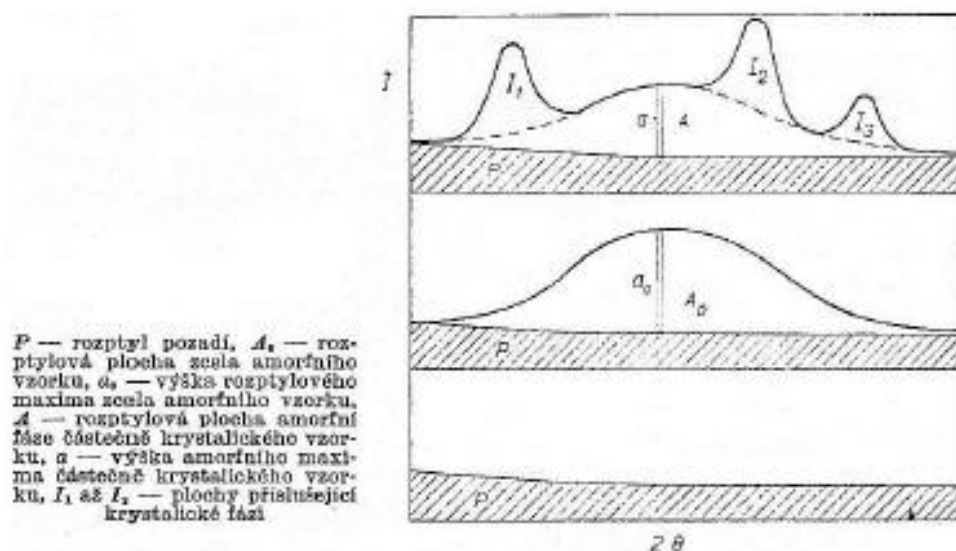
### 2.1 RTG difrakcia

Difrakciou sa nazýva pružný ohyb lúčov, ku ktorému dochádza pri prechode monochromatického röntgenového žiarenia látkou. Smer a intenzita difraktujúcich lúčov závisia na vnútornej štruktúre vzorky. Pri dopade rtg. žiarenia na kryštalovú štruktúru sa jednotlivé atómy, ktoré ju vytvárajú, sami stávajú zdrojom rtg. žiarenia s rovnakou vlnovou dĺžkou. Lúče, ktoré takto vznikajú, navzájom interferujú a produkujú lúče difraktované, ktorých smer je odlišný od smeru lúča dopadajúceho. Podľa názoru Bragga je možné chápať difrakciu aj ako odraz rtg. lúčov na rovinách kryštalovej mriežky. [26]



V amorfnej vzorke sú atómy rozmiestnené nepravidelne a príspevky k celkovej intenzite difraktovaného žiarenia sa často vzájomne vyrušia. Tak dopadajúce röntgenové lúče sú rozptýlené náhodne a v difraktograme nie sú žiadne ostré vrcholy. Naopak vzorka s pravidelnou periodickou štruktúrou (monokryštál) pôsobí, ako difrakčná mriežka vo viditeľnom svetle. Príspevky k celkovej intenzite difraktovaného žiarenia vzájomne interferujú v určitých smeroch, špecifických pre konkrétnu kryštalovú štruktúru. Opakujúce sa lamelové reťazce tak poskytujú pravidelnú štruktúru, takže difrakčný obrazec bude obsahovať ostré, významné popisné vrcholy, ktorých poloha závisí na presnej vzdialenosti medzi reťazcami. Smery a intenzity difraktovaného žiarenia sa pre vzorku zmerajú a po vykonaní korekcií (na tvar vzorky, tepelné kmity, absorpciu, spriemerovanie intenzít zo symetrických smerov) sa určuje absolútna štruktúra. [11, 21]

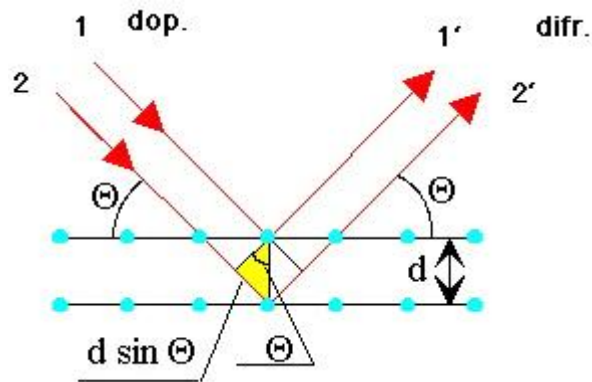
Röntgenová difrakcia dáva správu o dokonalosti kryštalovej štruktúry polymérov. U bežných kryštalizujúcich polymérov sa okrem kryštalických reflexov vždy nachádza prítomnosť amorfneho difúzneho rozptylu. Údaje o veľkosti kryštalických a amorfnych zložiek meranej vzorky polyméru získame porovnaním intenzít oboch zložiek rozptylu. Hlavnou úlohou pri vyhodnocovaní výsledkov röntgenovej difrakcie je oddelenie difúzneho žiarenia, vyvolaného amorfnoú zložkou vzorky, od kryštalických odrazov. Difraktogram je graf, na ktorého vodorovnej osi je vynesенý difrakčný uhol  $\Theta$  (resp. jeho dvojnásobok  $2\Theta$ ) a na zvislej osi intenzita registrovaného röntgenového žiarenia. [25]



Obr. 10 Schéma rozdelenia intenzít odrazeného žiarenia na amorfny a kryštalický podiel a rozptyl vzduchu [25]

### 2.1.1 Braggova rovnica

Každá rovina rozptýli len malé množstvo žiarenia, avšak výsledný rozptyl od veľkého počtu rovín poskytuje intenzitu dostatočnú pre pozorovanie. Na obr. 11 sú dve ľubovoľné paralelné roviny vzdialené od seba o dĺžku  $d$  a na tieto roviny dopadá zväzok rovnobežných röntgenových lúčov.



Obr. 11 Braggova rovnica [24]

Z difrakcie na mriežke, interferenčné maximum difraktovaných lúčov nastáva v prípade, že ich dráhový rozdiel je rovný celistvému násobku vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia. Dráhový rozdiel lúčov 1 'a 2' je rovný  $2 d \sin \theta$ , kde uhol  $\theta$  je uhol, ktorý zvierajú dopadajúci lúč s rovinou kryštálu. Podmienka pre vznik difrakčných maxím lúčov 1 'a 2' je daná vzťahom:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

kde  $\theta$  je uhol dopadu lúča na kryštalickú rovinu,

$d$  je vzdialenosť medzi rovinami kryštálov,

$n$  je rad reflexie,

$\lambda$  je vlnová dĺžka. [24]

### 2.1.2 Časti RTG difraktometra

Rtg. difraktometer sa skladá z troch základných častí:

- Zdroj rtg. žiarenia – základom zdroja rtg. žiarenia alebo rtg. generátora je rtg. lamp (röntgenka) a zariadenie na stabilizáciu elektrického prúdu a elektrického napätia. Transformátor, ktorý je rovnako súčasťou generátora, umožňuje kontinuálnu

zmenu sieťového napätia a prúdu na hodnoty potrebné pre produkciu rtg. žiarenia (napätie rádovo v kV, prúd v mA). Generátory sú zároveň vybavené vodným chladiacim zariadením, ktoré zabraňuje prehriatiu prístroja v dôsledku tvorby tepelnej energie pri vzniku žiarenia.

- Goniometer s detektorom – analýza prebieha pri otáčaní zdroja rtg. žiarenia alebo vzorky. Takže sa mení uhol dopadu rtg. lúčov na danú vzorku. Žiarenie vychádzajúce z rtg. lampy diverguje v smere horizontálnom aj vertikálnom, preto je nutné použiť sadu clôn, ktoré rtg. žiarenie ohraničujú, kontrolujú a usmerňujú do jedného smeru. Ešte predtým ako sa difraktované žiarenie dostane do detektora, je snaha ho ošetriť od šumu - pozadia, ktoré sa môže na difrakčnom zázname prejavovať a sťažiť, či znemožniť jeho interpretáciu. Sú to: difrakcia, rozptyl a fluorescencia.
- Zaznamenávacie zariadenie – difraktované rtg. žiarenie vstupuje do detektora, ktorý predstavuje zariadenie schopné zaznamenávať jeho intenzitu a v ňom je registrované v podobe pulzov. Tieto pulzy sú elektricky upravované a následne zaznamenávané. V nedávnej minulosti bol hlavným výstupom z difrakčnej rtg. práškovej analýzy záznam vo forme zápisu na kalibrovaný fotografický papier, kde sa difrakčné maximá prejavujú ako píky s rôznou výškou a tvarom. V súčasnej dobe dominuje výstup v podobe elektronických dát. V malom súbore sú zaznamenané intenzity difrakcie pri každom kroku otáčania goniometra. Takýto súbor umožňuje oveľa lepšie následné spracovanie daného difrakčného záznamu softvérom, ktorý je štandardnou výbavou rtg. difraktometra. [26]

### 2.1.3 RTG žiarenie

Rtg. žiarenie je zvyčajne produkované prudkým zabrzdzením rýchleho toku elektrónov na hmotnej prekážke a premenením pohybovej energie na žiarenie. Na žiarenie sa premení len nepatrné množstvo (~1%) kinetickej energie elektrónov. Zostávajúca časť sa premení na teplo. Najbežnejším zdrojom rtg. žiarenia sú rtg. trubice (rtg. lampy). Sú to evakuované sklenené banky so zatavenými elektródami, medzi ktorými je vysoké napätie. Z katódy sú emitované elektróny, ktoré urýchľované vysokým napätím (15 až 60 kV) dopadajú na anódu a produkujú dva základné typy rtg. žiarenia:

- spojité žiarenie, ktoré má spojité spektrum rôznych vlnových dĺžok,
- charakteristické žiarenie s ostrými píkami typickými pre použitý materiál antikatódy.

[26]

### 3 VPLYV CHEMIKÁLIÍ NA POLYOLEFÍNY

Polyolefíny vrátane polybuténu- 1 majú odolnosť voči chemikáliám závislú na teplote. S jej rastom ich odolnosť klesá. Nízkomolekulárne chemikálie sa dostanú do polyméru difúziou, ktorá je závislá od tepelného pohybu segmentov makromolekuly, ktorých pohyb ovplyvňuje vznikanie a zanikanie voľných diér. Pohyblivosť segmentov makromolekuly je vo vzájomnom vzťahu s teplotou sklovitého prechodu polyméru  $T_g$ . K difúzii rozpúšťadiel v polyméry môže tiež dochádzať v submikroskopických póroch. Miera poškodenia polyméru vplyvom chemikálií závisí od chemického zloženia a štruktúry polyméru, prísad, nečistôt, zloženia prostredia a podmienok jeho pôsobenia.

Pôsobenie chemikálií a plynov na polyméry, možno rozdeliť na tieto časti:

- sorpcie na povrchu polyméru,
- difúzie do polyméru,
- interakcie s polymérom fyzikálne alebo chemické,
- difúzia reakčných produktov na povrch polyméru,
- transport reakčných produktov z povrchu polyméru do okolia.

Chemikálie môžu pôsobiť na polyméry:

- fyzikálne a
- chemicky [14]

Tab. 1 Odolnosť polybuténu – 1 voči chemikáliám [16]

Chemikálie	Odolnosť
Alkoholy	Dobrá
Kyseliny	Dobrá
Mastné uhľovodíky	Dobrá
Benzén	Dobre rozpustný
Chloroform	Dobre rozpustný
Toluén	Dobre rozpustný
Aromatické uhľovodíky	Zlá
Mazivá, oleje	Zlá

### 3.1 Fyzikálny vplyv chemikálií

Fyzikálne aktívne prostredie môže v polyméry spôsobovať nabotňovanie jeho zložiek, alebo ich vymývať. Fyzikálne vlastnosti polyméru sa príliš nemenia, ak aj napriek difundovaniu rozpúšťadla do polyméru sa polymér nenabotňuje. Ak dochádza k nabotňovaniu, mení sa objem polyméru na väčší a menia sa aj fyzikálne vlastnosti. Botnanie lineárnych polymérov sa môže udiť až v rozpúšťaní. Rozpúšťadlá botnajúceho polyméru, vnikajú medzi makromolekuly, kde ich od seba oddeľujú, a tým prerušujú ich sekundárne väzby. Následkom toho je zvýšenie pohyblivosti makromolekúl a elasticity polyméru, ale aj zníženie pevnosti a zmena dielektrických vlastností. Či bude polymér v rozpúšťadle nabotňovať alebo nie, závisí od parametra rozpustnosti rozpúšťadla a polyméru. Botnanie polyméru v rozpúšťadlách závisí od jeho nadmolekulovej štruktúry, stupňa jeho zosieťovania, prítomnosti a druhu plnív a v neposlednom rade aj od teploty. Vyššia kryštalinita spôsobuje väčšiu odolnosť proti pôsobeniu rozpúšťadiel. [14]

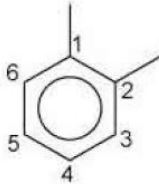
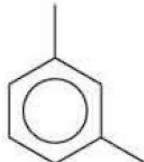

### 3.2 Chemický vplyv chemikálií

Chemikálie môžu spôsobovať chemické reakcie, ako je odbúravanie polymérov v dôsledku pretrhnutia reťazca, sieťovanie, zmeny v chemickej štruktúre polyméru a kombináciu týchto reakcií. Rýchlosť týchto reakcií rastie s teplotou a pri teplotách nad teplotou sklovitého prechodu  $T_g$  je urýchlenie ešte väčšie, nakoľko je difúzia chemického činidla do polyméru jednoduchšia. Už malé poškodenie polyméru spôsobuje veľké zmeny jeho vlastností, ktoré sa prejavujú napríklad tvrdnutím, alebo zmäknutím až lepivosťou. [14]

## 4 XYLÉN

Xylén je bezfarebná horľavá kvapalina s aromatickým zápachom. Vyskytuje sa v troch izoméroch. Podľa polohy substituentov (skupina -CH<sub>3</sub>) benzénového jadra sa rozlišuje orto- (1,2), meta- (1,3) a para- (1,4) xylén.

Tab. 2 Vlastnosti izomérov Xylénu [17]

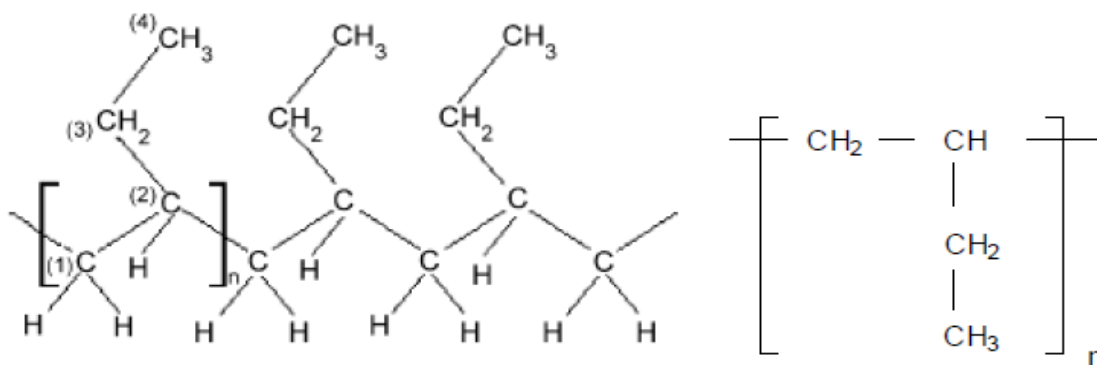
izomer	o-xylen	m-xylen	p-xylen
bod varu [°C]	144	139	138
bod tání [°C]	-25	-48	13
hustota [kg.m <sup>-3</sup> ] (20°C)	880	860	860
struktura	 <p>1,2-dimethylbenzen (ortho-xylen )</p>	 <p>1,3-dimethylbenzen (meta-xylen )</p>	 <p>1,4-dimethylbenzen (para-xylen )</p>

Technický xylén je zmes týchto troch izomérov, ktoré sa vyskytujú v rôznom pomere, pričom meta-xylén je zvyčajne zastúpený v najväčšom množstve (60 - 70%). Jednotlivé izoméry majú rôzne vlastnosti. Xylény sú len nepatrne rozpustné vo vode, v nepolárnych rozpúšťadlách sú rozpustné dobre. Xylény sú prchavé látky, preto väčšina xylénu prítomného vo vode pomerne rýchlo vyprchá. Kvapalina aj pary xylénu sú horľavé, v zmesi so vzduchom aj výbušné. Pri vyšších teplotách sa xylén môže rozkladať za vzniku toxických plynov. Rozpúšťadlá na báze xylénu sa používajú v tlačiarenskom a kožiarskom priemysle a pri výrobe farieb, pesticídov, liečiv, lepidiel, parfumov, gummy, plastov a polyesterových vlákien. Vyskytujú sa tiež v prostriedkoch pre domácnosť ako sú farby a laky. Používa sa tiež, ako čistiaci a odmasťovací prostriedok a riedidlo na farby a fermeže. [17]

## 5 ISOTAKTICKÝ POLYBUTÉN-1

Polybutén-1 je člen skupiny polymorfných polyolefínových termoplastických materiálov, ktorý zahŕňa aj polyetylén a polypropylén. Polybutén existuje v dvoch izomerických formách v závislosti na tom, kde je uhlík umiestnený v monomére molekuly. V prípade, že je medzi prvým a druhým atómom uhlíka v lineárnej molekule (butén-1), potom chemicky presný názov výsledného polyméru je polybutén-1 (PB-1). Tento polymér sa označuje ako polybutylén, PB, PB-1 a polybutene, rovnako ako jeho správny chemický názov, polybutén-1. [20]

Isotaktický polybutén-1 má opakujúcu sa jednotku CH<sub>2</sub>-CH (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).



Obr. 12 Chemická štruktúra a štruktúrny vzorec iPBu-1 [19]

Existuje aj syndiotaktický a ataktický polybutén.

### 5.1 Výroba

Isotaktický poly-1 butén vzniká polymerizáciou v rozpúšťadle za prítomnosti Zieglerových – Nattových katalyzátorov, ktoré umožňujú vyrábať polymér už pri nízkych tlakoch a relatívne nízkych nákladoch. [7]

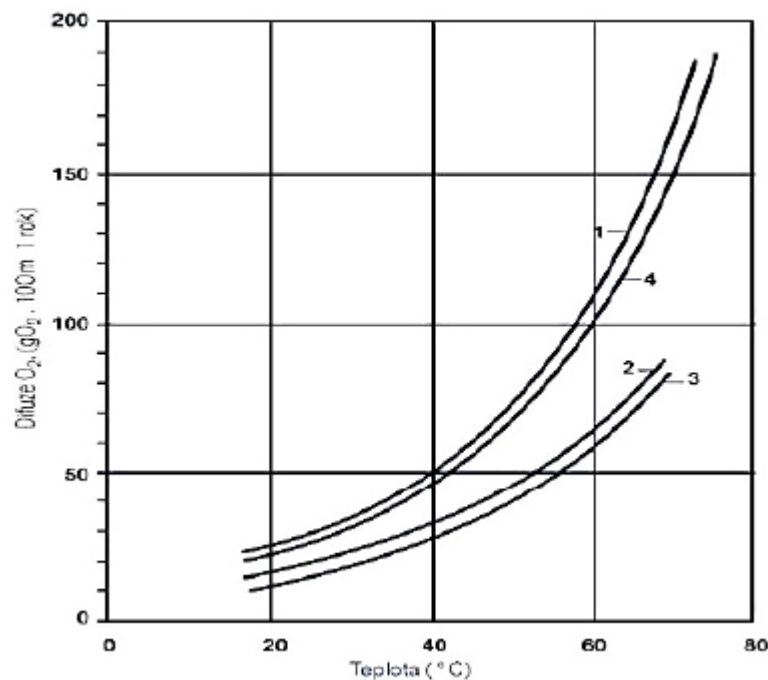
Polyméry sa vyrábajú v kontinuálnych a fluidných reaktoroch pri teplote 80 až 95°C. Ak sa polymér vyrába zrážaním z roztoku, tak tlak musí byť taký veľký aby bol butén-1 v kvapalnom stave. Ak sa vyrába v plynnej fáze, tak tlak plynnej fázy musí byť okolo 3,5 MPa. Ďalej sa polyméry vyrábajú blokovo a v roztoku monoméru. [10]

## 5.2 Charakteristika

Vyššia molekulová hmotnosť spolu s kryštalinitou mu umožňujú výraznú odolnosť voči korózii pri napätí a tečení. Je to reaktoplast, čiže je možné ho opätovne roztaviť a tým je ľahko recyklovateľný. [20]

V porovnaní s inými polyolefínmi má dobré mechanické a elastické vlastnosti, ako je vysoká medza pretrhnutia, odpor proti tečeniu, húževnatosť, pevnosť, nízka tuhosť a dobrá odolnosť proti nárazu a oteru za mokra. Je odolný voči mnohým chemikáliám, prasknutiu, vysokým teplotám. Chemická odolnosť voči chemikáliám s rastúcou teplotou klesá. [12]

Dobrá odolnosť voči difundovaniu kyslíka  $O_2$  a porovnanie s ostatnými polyolefínmi je na obrázku 13. Rozvetvený polyetylén a polybutén majú skoro rovnako veľkú krivku, ktorá oproti polypropylénu a tepelne odolnému polyetylénu predstavuje o polovicu nižšiu difúziu  $O_2$ , čo predstavuje asi  $80g O_2 \cdot 100m$  za rok. [20]



Obr. 13 Odolnosť proti difundovaniu kyslíka [20]

(1-polypropylén, 2-rozvetvený polyetylén, 3-polybutén, 4-tepelne rezistentný polyetylén)



### 5.3 Použitie iPB-1

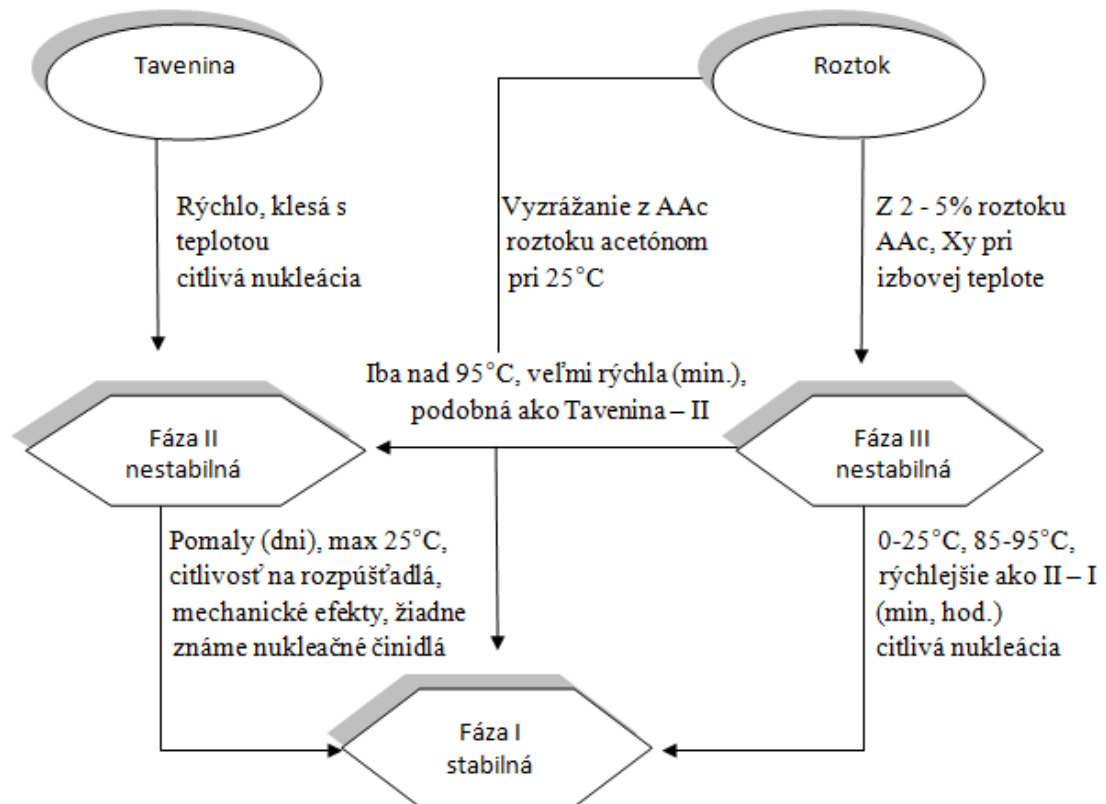
Polybutén-1 môže byť spracovaný pomocou štandardného vstrekovania, lisovania, vyfukovania alebo vytlačovania do širokej škály trubiek a tvaroviek pre teplú a studenú vodu tlakových vodných systémov. Ľahko sa tvaruje pri teplote nad 190°C. [20]

Pre dobrú odolnosť voči agresívnemu prostrediu môže byť polybutén použitý aj pre rozvo-  
dy vode podobným médiám, ako je preprava acetónu, amoniaku, kyseliny bóritej, glykolu,  
kyseliny soľnej, olejov a tukov. To, že polybutén je vhodný nielen na dodávku diaľkového  
tepla, nakoľko dlhodobo odoláva teplote 90°C, dokazujú okrem iného aj úspešné projekty  
v oblasti termálnej vody. Tam je obzvlášť požadovaná odolnosť voči korózii a zvetrávaniu  
materiálu, keďže termálna voda je vďaka svojmu obohateniu o minerálne látky obzvlášť  
agresívna. Pri projektovaní použitia výrobku sa nesmie zabúdať, že pri zvyšujúcej sa teplo-  
te, chemická odolnosť polybuténu-1 klesá. Ďalej sa používa na výrobu fólií, tavných lepi-  
diel a potravinových obalov. [13]

### 5.4 Kryštalické fázy

Isotaktický polybutén-1 sa môže vyskytnúť v kryštalových modifikáciách s rôznymi špi-  
rálovými konformáciami, podľa tepelného a mechanického vplyvu. Táto schopnosť kryšťa-  
lizovať vo viacerých kryštalických štruktúrach sa volá polymorfizmus. Sú to fázy I, II, III  
a  $\Gamma$ . [39]

Najdôležitejšie fázy sú prvé tri a ich vzájomný vzťah je zakreslený na obrázku 14. [12]



Obr. 14 Vzťahy jednotlivých fázii isotaktického polybuténu-1 [12]

Na obrázku 14 je znázornené ako fáza II rastie ochladzovaním z taveniny, fáza III z roztoku, a fáza I je výsledkom vyplývajúcim z premeny fáz II alebo III alebo vyzrážaním z roztoku. Porovnanie týchto transformácií ukazuje niekoľko rozdielov:

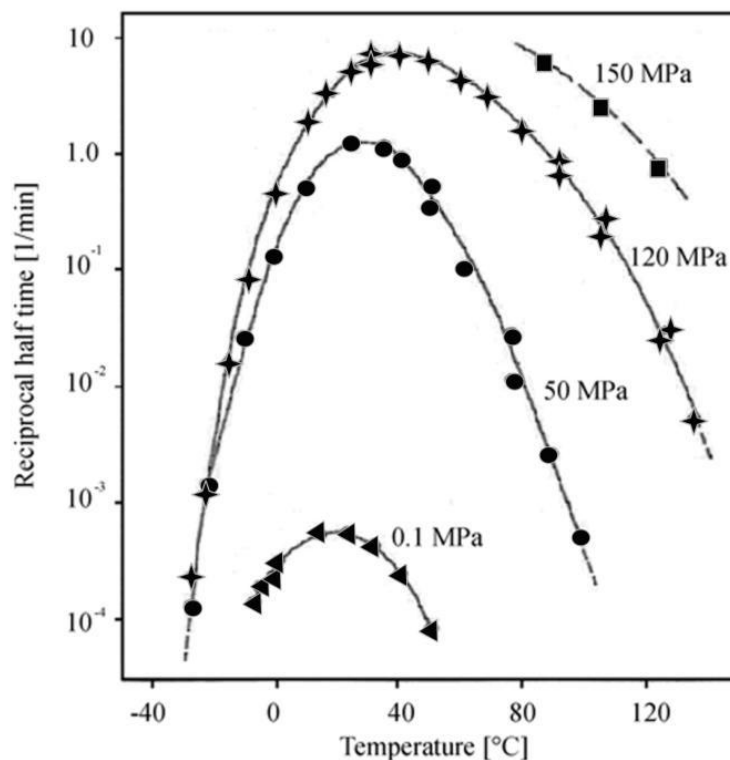
- Teplotný rozsah transformácie. Fáza II sa pomaly prevádza do stabilnej fázy I v rozsahu teplôt pod teplotu tavenia PB-1 s maximálnou rýchlosťou pri teplote okolo 25 °C.
- Objem PB-1 vo fáze III sa transformuje na fázu I pri teplotách medzi 85 a 95 °C a rýchlosť premeny klesá s klesajúcou teplotou.

Miera premeny fázy III – I v prvej fáze, pri porovnateľnej teplote v tomto teplotnom rozmedzí, je oveľa rýchlejšia, než II – I. Priebeh izotermickej premeny III – I a III – II sa objaví podobný v prvej fáze, aj keď prvú rýchlu časť tejto transformácie na fázu I nie je možné sledovať RTG technikou, finálna časť prebieha rýchlosťou typickou pre sekundárnu kryštalizáciu. [12]

Pre transformáciu II – I, sa doposiaľ nenašlo žiadne nukleačné činidlo vrátane tých, ktoré pôsobia v primárnej kryštalizácii fázy II z taveniny. Iba v prípade premeny III – I niektoré prísady (benzoan sodný a salicylát sodný) poskytujú nukleačnú aktivitu. [12]

Premena II – I pri teplote 25°C môže byť zvýšená mechanickým vplyvom (tlak, ťah, ohyb) alebo rozpúšťadlami, ktoré rozpúšťajú PB-1 pri vyššej teplote. [12]

Obrázok 15 ukazuje ako premena fázy II na fázu I silne závisí na okolitej teplote a tlaku. Pri atmosférickom tlaku (0,1 MPa) maximálna rýchlosť premeny sa vyskytuje okolo 20°C, ale výrazne klesá zvýšením alebo znížením teploty. Ak starnutie prebieha pri nižších alebo vyšších teplotách ako 20°C, tak len čas na dosiahnutie konečných vlastností je dlhší a vlastnosti samotného materiálu nie sú ovplyvnené. Kryštalická transformácia môže byť skrátaná z pár dní na pár minút od použitia hydrostatického tlaku nad 200 MPa za použitia vhodného autokláva. [41]



Obr. 15 Závislosť rýchlosti transformácie fázy II – I u iPB-1 na okolitej teplote a tlaku [34]

Fáza  $\Gamma$  vzniká vyzrážaním 1% -5% AAC (isoamylacetátových) roztokov acetónom pri izbovej teplote. S výnimkou niekoľkých málo prípadov, najmä pre nízke teploty roztoku

(CCl<sub>4</sub>, 76°C) a malých časov, počiatková vzorka formy (I, II, alebo III) a rôzne aditíva nemali významný vplyv na polymérne fázy vyplývajúce z odparovania rozpúšťadla. [12]

Fáza I' pri tlaku nad 200 MPa kryštalizuje z taveniny. Kryštalizácia z taveniny pod vysokým tlakom vytvára stabilnú fázu I', ktorá ukazuje rovnaký röntgenový difrakčný obrazec ako fáza I, ale má oveľa nižšiu teplotu tavenia 96°C oproti 130°C pri atmosférickom tlaku. [37]

Fáza III je najmenej stabilná zo všetkých fáz a to najmä pri teplotách vyšších ako 95°C. Pod 95 °C je pomerne stabilná. Pri teplotách blízky pod 95°C, dôjde k čiastočnej III – I transformácii. Situácia pri teplotách vyšších ako 96°C je jednoduchá. Forma III sa rýchlo transformuje na formu II, ktorá ďalej pomaly transformuje na formu I rovnakou mierou aká bola začiatkom pre jednoduchú II – I transformáciu. Na prípravu fázy III je najlepšia metóda odpariť 2% -5% koncentrované roztoky AAc (isoamylacetátu) alebo xylénu pri izbovej teplote. [12]

Výsledná PB-1 štruktúra môže byť ovplyvnená rôznymi postupmi prípravy vrátane výberu rozpúšťadla, koncentrácie, teploty a času rozpúšťaného polyméru, teploty odparovaného rozpúšťadla a typu rozpúšťadla v prípade polyméru vyzrážaného z roztoku. [15]

Tab. 3 Kryštalické štruktúry polybuténu – 1 [16]

Kryštalické fázy	Tvar mriežky	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Teplota tavenia [°C]
I stabilná	Zdvojená šesťuholníková	0,915	121-130
I' metastabilná	Šesťuholníková	-	95-100
II metastabilná	Štvorcová	0,9	100-120
III metastabilná	Kosoštvorcová	0,987	96

## 5.5 Vplyvy vonkajšieho prostredia

Bol urobený pokus, v ktorom sa skúmal vplyv vonkajšieho elektrického poľa na prechod fázy II na fázu I u izotaktického polybuténu 1. „Pôsobenie vonkajšieho elektrického napätia malo vo väčšine prípadov priaznivý vplyv na polčas prechodu fázy II na fázu I. Bolo dosiahnuté urýchlenie transformácie fázy II na fázu I až o 36%.“ [23]

Výrazne predĺžiť dobu zotrvania vzorky polybuténu-1 vo forme II sa pokúšali Kangbo Lü a Decai Yang nanosením vrstvy uhlíka. Dobu zotrvania predĺžili, ale úplne nestabilizovali.

[35]

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 6 CIEĽ PRÁCE

Obsahom tejto práce je zhodnotiť vplyv botnania v parách xylénu na prechod fázy II – I u isotaktického polybuténu-1. S týmto zámerom boli zhotovené vzorky štyroch materiálov PB 0110M, PB 0300M, PB 0400M a PB 8640M, ktoré sa nechali určitú dobu pôsobiť v rôznych špecifických prostrediach. Počas doby pôsobenia sa vzorky z prostredia vytiahli, zmerali hmotnosť, rozmery a RTG spektrum a vložili späť. Meranie sa robilo RTG difrakciou a boli porovnávané zmeny s referenčnou vzorkou.

U všetkých vzoriek bolo v daných časoch vyhodnotených:

- Množstvo kryštalickej a amorfnej fázy
- Množstvo fázy I a fázy II
- Polčas prechodu fázy II na fázu I

Množstvo fázy I je stanovené iba ako pomer k celkovému množstvu kryštalickej fázy v daný okamih. Fáza I aj II sa vyskytuje iba v kryštalickom podiele, preto pre určenie celkovej fázy I je nutné prihliadnuť k množstvu kryštalického podielu v daný časový moment.

## 7 POPISOVÉ LISTY MATERIÁLOV

Materiály použité na pokusné vzorky boli z Holandska od firmy LyondellBasell vo forme granulátu.

Vlastnosti materiálov boli merané na vzorkách kondicionovaných po dobu 10 dní pri teplote 20°C. [30]

### 7.1 Materiál PB 0110M

Zaradenie: semikryštalický homopolymér

Vlastnosti: odolnosť voči vysokým teplotám, odolnosť voči tečeniu a trhlinám

Je vysoko kompatibilný s PP kvôli podobnej molekulárnej štruktúre.

Použitie: vyfukované a špeciálne fólie

Tab. 4 Vlastnosti PB 0110M [30]

<b>Fyzikálne vlastnosti</b>	<b>Metóda</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Hustota	ISO 1183	0,914	g/cm <sup>3</sup>
Index toku taveniny			
190°C/2,16 kg	ISO 1133	0,4	g/10min
190°C/10 kg		12	g/10min
<b>Mechanické vlastnosti</b>			
Modul pružnosti	ISO 178	450	MPa
Medza pevnosti v ťahu	ISO 8986 - 2	35	MPa
Medza pevnosti v klze	ISO 8986 - 2	19,5	MPa
Predĺženie pri pretrhnutí	ISO 8986 - 2	300	%
<b>Tepelné vlastnosti</b>			
Teplota tavenia fázy I	DSC	128	°C
Teplota tavenia fázy II		117	°C



## 7.2 Materiál PB 0300M

Zaradenie: semikryštalický homopolymér

Vlastnosti: odolnosť voči vysokým teplotám, odolnosť voči tečeniu a trhlinám

Použitie: vyfukované a špeciálne fólie

Tab. 5 Vlastnosti PB 0300M [31]

Fyzikálne vlastnosti	Metóda	Hodnota	Jednotky
Hustota	ISO 1183	0,915	g/cm <sup>3</sup>
Index toku taveniny			
190°C/2,16 kg	ISO 1133	4	g/10min
190°C/10 kg		70	g/10min
<b>Mechanické vlastnosti</b>			
Modul pružnosti	ISO 178	450	MPa
Medza pevnosti v ťahu	ISO 8986 - 2	35	MPa
Medza pevnosti v klze	ISO 8986 - 2	19,5	MPa
Predĺženie pri pretrhnutí	ISO 8986 - 2	300	%
<b>Tepelné vlastnosti</b>			
Teplota tavenia fázy I	DSC	127	°C
Teplota tavenia fázy II		116	°C

## 7.3 Materiál PB 0400M

Zaradenie: semikryštalický homopolymér

Vlastnosti: odolnosť voči vysokým teplotám, odolnosť voči tečeniu a trhlinám

Oproti ostatným PB materiálom má dlhé makromolekulárne reťazce, čo sa prejavuje na zvýšenom indexe toku taveniny.

Použitie: ochranné nátery, netkané spojité vlákna, priemyselné výrobky pre použitie v stavebníctve, drôty a káble

Tab. 6 Vlastnosti PB 0400M [32]

<b>Fyzikálne vlastnosti</b>	<b>Metóda</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Jednotka</b>
Hustota	ISO 1183	0,915	g/cm <sup>3</sup>
Index toku taveniny 190°C/2,16 kg	ISO 1133	15	g/10min
<b>Mechanické vlastnosti</b>			
Modul pružnosti	ISO 178	450	MPa
Medza pevnosti v ťahu	ISO 8986 - 2	29	MPa
Medza pevnosti v klze	ISO 8986 - 2	22	MPa
Predĺženie pri pretrhnutí	ISO 8986 - 2	300	%
<b>Tepelné vlastnosti</b>			
Teplota tavenia fázy I	DSC	126	°C
Teplota tavenia fázy II		114	°C

#### 7.4 Materiál PB 8640M

Zaradenie: náhodný kopolymér buténu-1 s malým podielom etylénových skupín

Vlastnosti: môže vytvárať zmesi s homopolymérom alebo kopolymérom PE

Použitie: vyfukované a špeciálne fólie

Tab. 7 Vlastnosti PB 8640M [33]

Fyzikálne vlastnosti	Metóda	Hodnota	Jednotka
Hustota	ISO 1183	0,906	g/cm <sup>3</sup>
Index toku taveniny			
190°C/2,16 kg	ISO 1133	1	g/10min
190°C/10 kg		28	g/10min
<b>Mechanické vlastnosti</b>			
Modul pružnosti	ISO 178	250	MPa
Medza pevnosti v ťahu	ISO 8986 - 2	30	MPa
Predĺženie pri pretrhnutí	ISO 8986 - 2	300	%
<b>Tepelné vlastnosti</b>			
Teplota tavenia fázy I		113	°C
Teplota tavenia fázy II	DSC	97	°C

## 7.5 Porovnanie materiálov podľa MFI

Najväčší index toku taveniny (MFI – melting flow index) má materiál 0400M, ktorý je oproti ostatným materiálom podstatne vyšší. Potom nasleduje materiál 0300M, za ním kopolymér 8640M a posledný je homopolymér 0110M. Tento rozdiel je spôsobený rozdielnou dĺžkou reťazcov.

Tab. 8 Porovnanie materiálov podľa MFI [33]

Materiál	0110M	0300M	0400M	8640M	Jednotka
Index toku taveniny (MFI)	0,4	4	15	1	g/10min
190°C/2,16 kg					

## 8 PRÍPRAVA VZORIEK

Vzorky boli pripravené lisovaním pri teplote 160°C po dobu 5 minút. Následné sa nechali voľne vychladnúť.

### 8.1 Referenčná vzorka

Túto vzorku sme po vyrobení ihneď zvážili a nechali sme ju počas celej dĺžky trvania pokusu voľne na vzduchu pri izbovej teplote.

### 8.2 Vzorky vkladané do špecifického prostredia

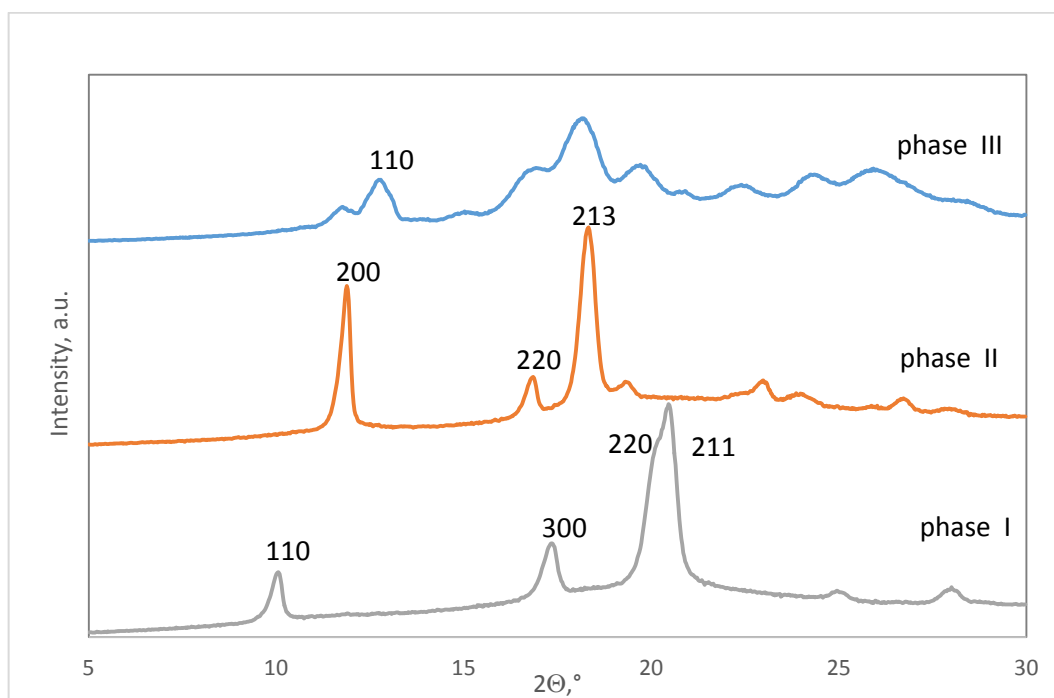
Tieto vzorky boli v daných časových intervaloch merané RTG analýzou a okamžite vkladané späť do špecifického prostredia, ktoré bolo zabezpečené v exikátore s plastovým hmatníkom a porcelánovou doskou. Experiment bol vykonaný pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku.

Špecifické prostredie:

- xylén pary
- benzén pary
- toluén pary
- CCl<sub>4</sub> pary
- kyselina octová pary
- vodného roztoku KOH pary
- acetón pary
- vzduch
- vodného roztoku NaOH pary
- čpavok pary
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prášok
- etanol pary
- HCl pary
- ponorené v H<sub>2</sub>O
- HNO<sub>3</sub> pary
- H<sub>2</sub>O pary

### 8.3 Meranie vzoriek RTG analýzou

Na meranie a vyhodnocovanie vzoriek pri prechode nestabilnej fázy II na stabilnú fázu I bol použitý röntgenový difraktometer od firmy PANalytical X'pert Pro z Holandska. Röntgenka bola z  $\text{CuK}_\alpha$  a filter z Ni. Výkon difraktometra bol nastavený na napätie 40kV a prúd 30 mA. Rozsah merania bol od  $5^\circ$  do  $30^\circ$   $2\Theta$  metódou na odraz. Na obr. 16 je difraktogram, čiže graf, ktorý je výsledkom RTG analýzy. Na vodorovnej osi je vyneseny difrakčný uhol  $\Theta$  (resp. jeho dvojnásobok  $2\Theta$ ) v stupňoch a na zvislej osi intenzita registrovaného röntgenového žiarenia v zmluvných jednotkách (arbitral units).



Obr. 16 RTG difraktogram fází I, II a III u isotaktického PB 1

## 9 METODIKA ZHODNOŤOVANIA

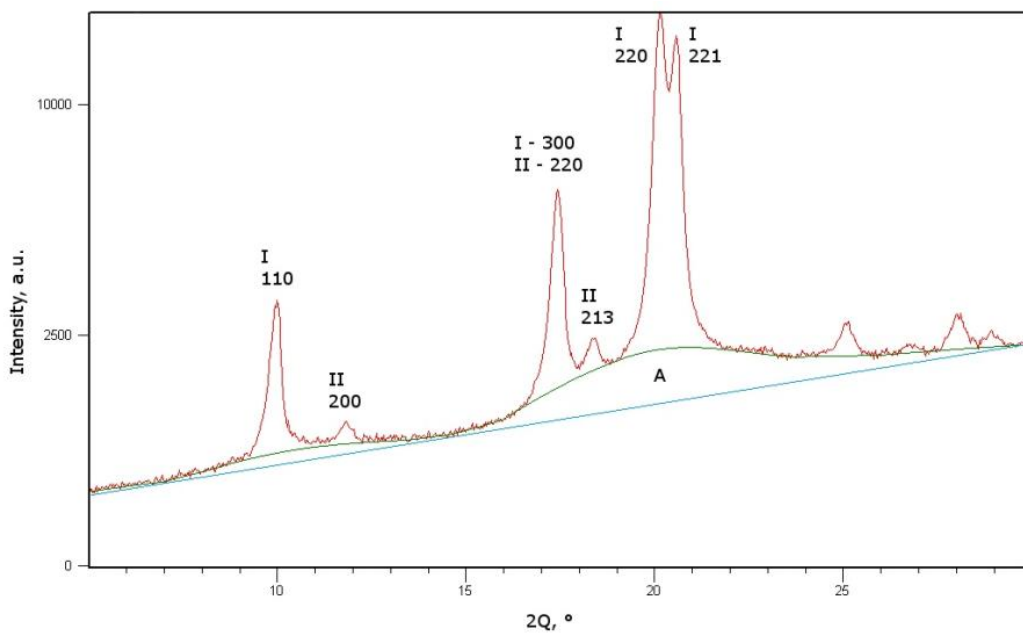
### 9.1 Kryštalinita

% kryštalinity  $X$  sa vypočíta ako pomer súčtu plochy kryštalických píkov voči ploche amorfnej fázy vzorky. Kryštalinita bola meraná pomocou vzoriek z prechodu II – I rýchlosti polčasu  $t_{0,5} > 3$  hodiny.

### 9.2 Podiel fázy I

Podiel fázy I bol stanovený porovnaním intenzity píku z celkovej kryštalinity píkov fázy I a II.

% fázy I sa vypočíta ako pomer súčtu plôch kryštalických píkov náležiacich fáze I voči fáze II, a to je vzťahujúce sa k celkovej ploche kryštalických píkov.



Obr. 17 RTG difraktogram fázy I a II u isotaktického PB 1

Obr. 17 ukazuje RTG difraktogram fázy I a II isotaktického polybuténu-1 a sú v ňom ukázané jednotlivé píky prislúchajúce jednotlivým fázam s Millerovými indexmi, ktoré označujú jednotlivé kryštalografické roviny. "A" znamená amorfnu fázu vzorky a veľká oblasť pod krivkou (bez označenia) je pozadie (vzdych). Funkciou priamky, ktorá spája začiatok a koniec grafu je odstránenie pozadia.

### 9.3 Polčas prechodu

Polčas prechodu fázy II na fázu I je čas, za ktorý sa premení polovica fázy II na fázu I. Z najväčšej nameranej hodnoty fázy I sa vypočíta polovica a z grafu závislosti % fázy I na čase sa určí čas (na ose x).

Hodnota  $t_{0,5}$  predstavuje dobu, kedy sa % fázy I počas premeny rovná % z nepremenenej fázy II.

## 10 TABUĽKA S VÝSLEDKAMI

Tab. 9 Výsledky merania

Vzorka	Prostredie	% X	% I	T <sub>0,5</sub> [h]
PB 0110M	xylén pary	51.5	51.5	9
	benzén pary	54.6	54.6	9.5
	toluén pary	54.5	54.5	10
	CCl <sub>4</sub> pary	40.8	40.8	11
	kys. octová pary	74	67.9	17
	KOH pary	59	54.9	23
	acetón pary	58.2	52.5	29
	vzduch	55	33.9	39
	NaOH pary	58	53	31.5
	čpavok pary	57.5	51.9	32.5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57.2	53.1	34.5
	etanol pary	59.9	55.3	35.5
	HCl pary	57.2	53.1	36.5
	ponorené do H <sub>2</sub> O	58	52.1	41
	HNO <sub>3</sub> pary	59.4	53.8	41.5
H <sub>2</sub> O pary	58.5	54.2	59	
PB 0300M	xylén pary	53.4	53.4	11
	acetón pary	58.8	54.3	34
	vzduch	57.5	48.6	48
	H <sub>2</sub> O pary	54.5	41.3	70
PB 0400M	xylén pary	54.3	54.3	<3
	acetón pary	58.4	57.4	30
	vzduch	59.7	49.7	50
	H <sub>2</sub> O pary	56.4	48.5	70
PB 8640M	xylén pary	43	43	5
	acetón pary	49.2	48.1	11
	vzduch	51.7	46.7	32
	H <sub>2</sub> O pary	49.7	42	32



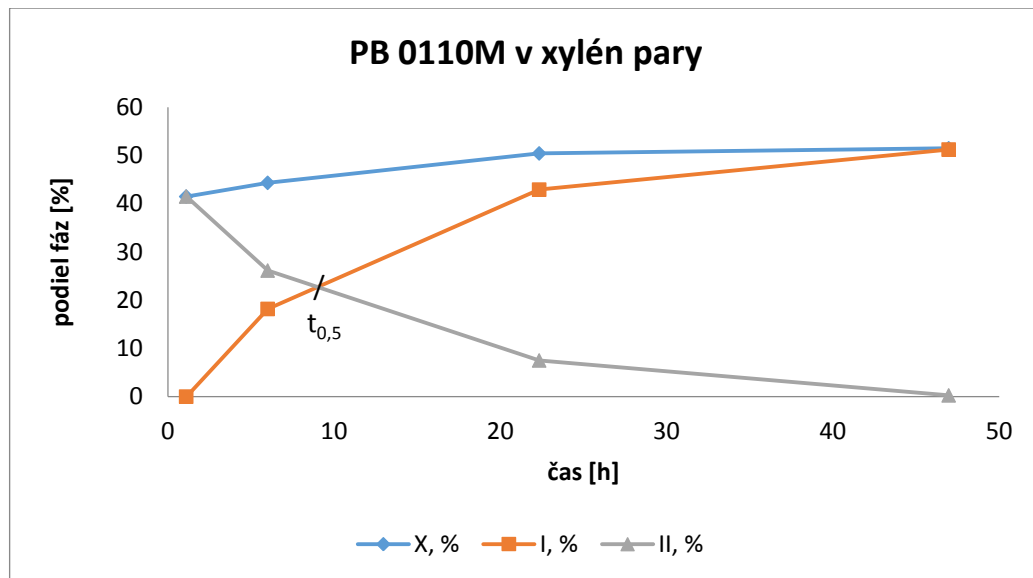
Výsledky nameraných údajov sú zapísané v tabuľke 9, kde:

- % X - je podiel kryštalickej fázy vyjadrený v percentách
- % I - je podiel fázy I ku fáze II vyjadrený v percentách
- $t_{0,5}$  [h] - je polčas fázového prechodu fázy II na fázu I vyjadrený v hodinách

## 11 POROVNANIE VZORIEK

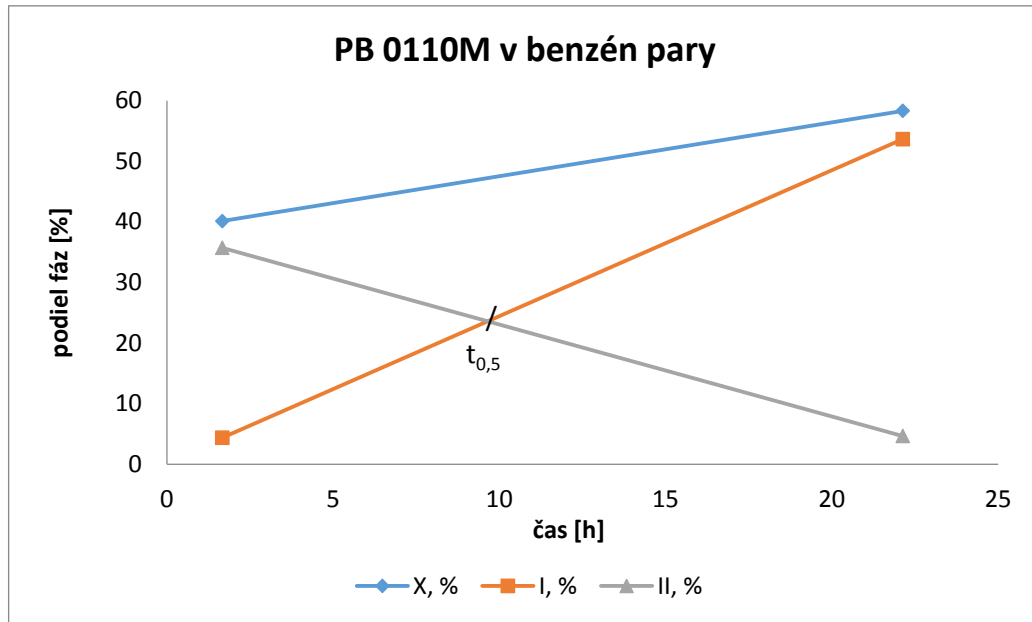
Vzorky jednotlivých materiálov boli porovnávané s referenčnou vzorkou daného materiálu uchovávanou voľne na vzduchu pri izbovej teplote.

### 11.1 Porovnanie vzorky PB 0110M



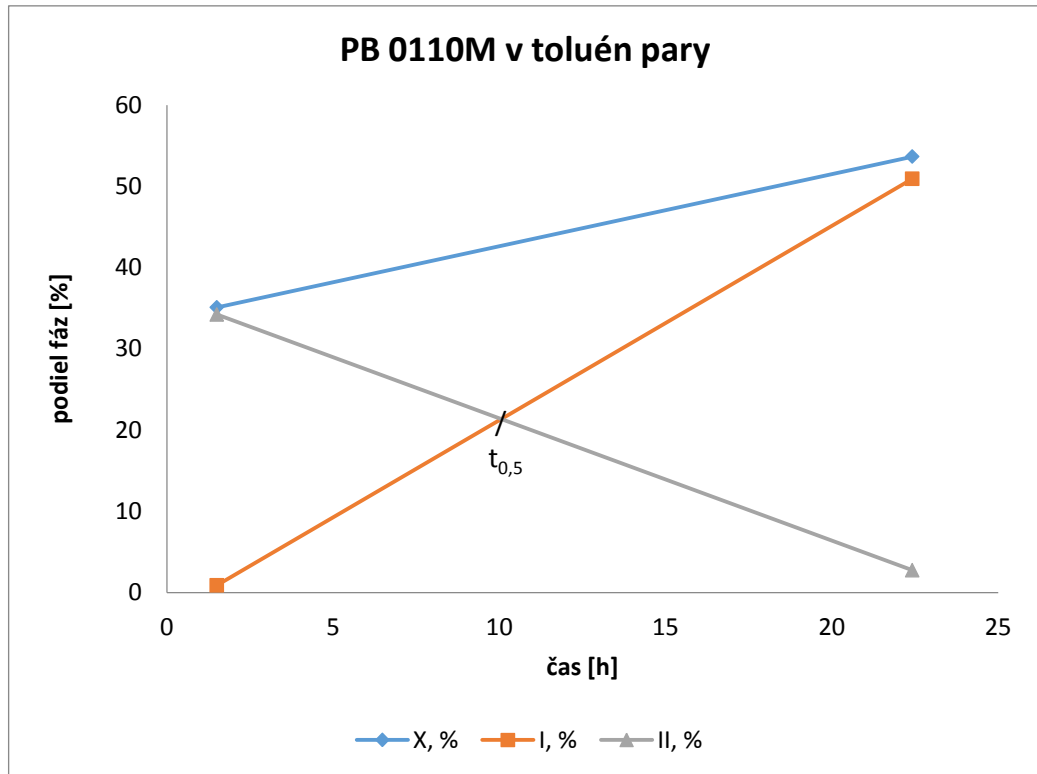
Obr. 18 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ - polčas prechodu) u PB 0110M v xylén pary

Pary xylénu fázovú transformáciu II – I značne urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchovávanej na vzduchu. V parách xylénu pri 22 hodinách mal podiel fázy I 43%, kdežto na vzduchu pri 24 hodinách mal podiel fázy I len necelých 21%. V parách xylénu po 2 dňoch mal podiel fázy I 51%, zatiaľ čo pri 2 dňoch na vzduchu bol podiel fázy I 43%, čo bolo v parách xylénu za 1 deň. Jasne tu vidno, že zrýchlenie bolo 100%. Cez hranicu 51% sa vzorka na vzduchu dostala až na 11 deň a polčas jej fázového prechodu bol 39 hodín. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I v parách xylénu bol len 9 hodín. Podiel kryštalickej fázy pri 22 hodinách bol 50% a pri referenčnej vzorke pri 24 hodinách bol 48%.



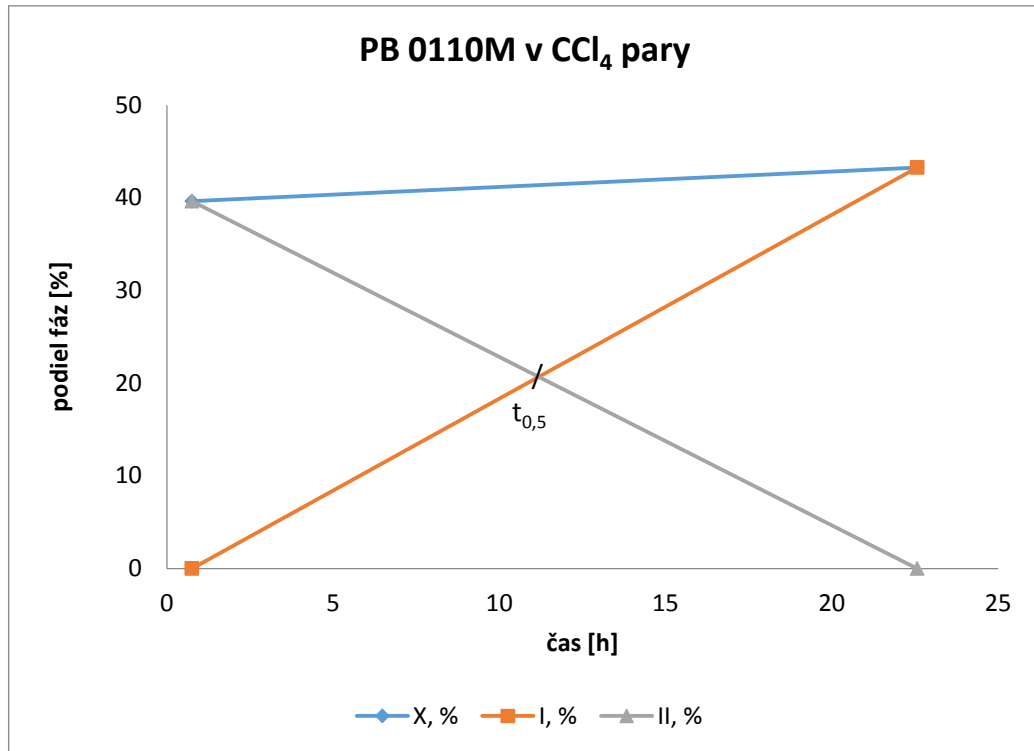
Obr. 19 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v benzén pary

Pary benzénu fázovú transformáciu II – I výrazne urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 22 hodinách v parách benzénu bol podiel fázy I 53% zatiaľ čo po 24 hodinách vzorky na vzduchu bol len necelých 21%. Na 50% fázy I sa dostala referenčná vzorka až na 9 deň. Zrýchlenie prechodu bolo viac ako 100%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 9,5 hodiny. Podiel kryštalickej fázy pri 22 hodinách bol 58% a pri referenčnej vzorke pri 24 hodinách bol 48%.



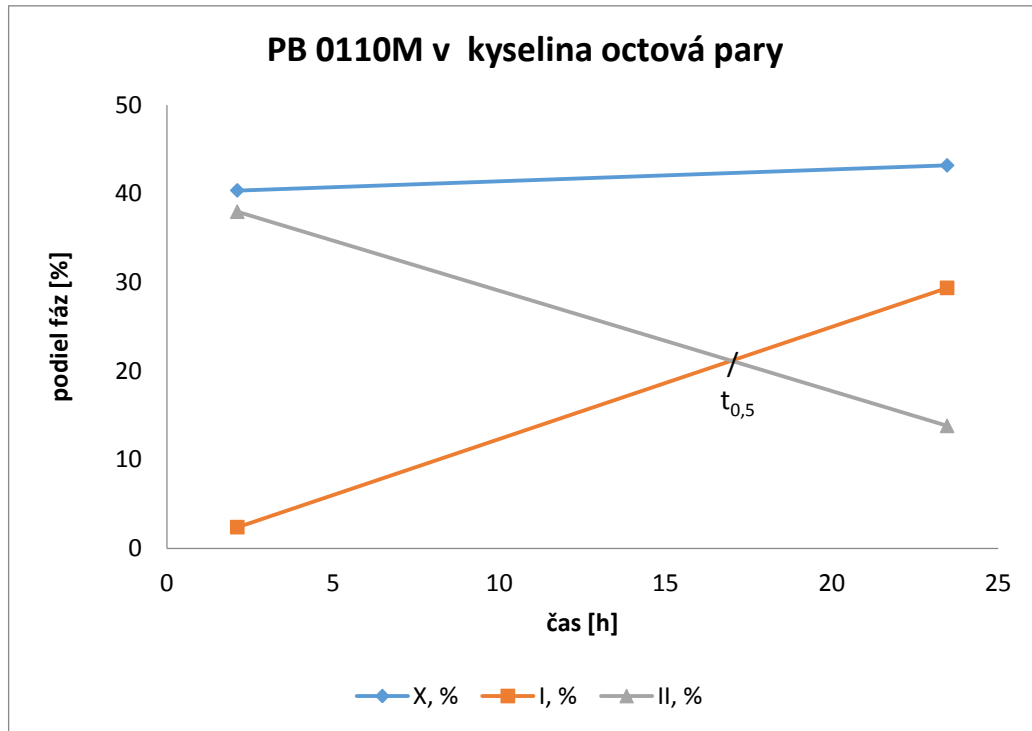
Obr. 20 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v toluén pary

Pary toluénu fázovú transformáciu II – I výrazne urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováwanej na vzduchu. Po 22 hodinách v parách toluénu bol podiel fázy I necelých 51%, čo je oproti referenčnej vzorke na vzduchu, ktorá mala pri 24 hodinách necelých 21% zrýchlenie transformácie viac ako 100%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 10 hodín. Podiel kryštalickej fázy pri 22 hodinách bol 53% a pri referenčnej vzorke pri 24 hodinách bol 48%.



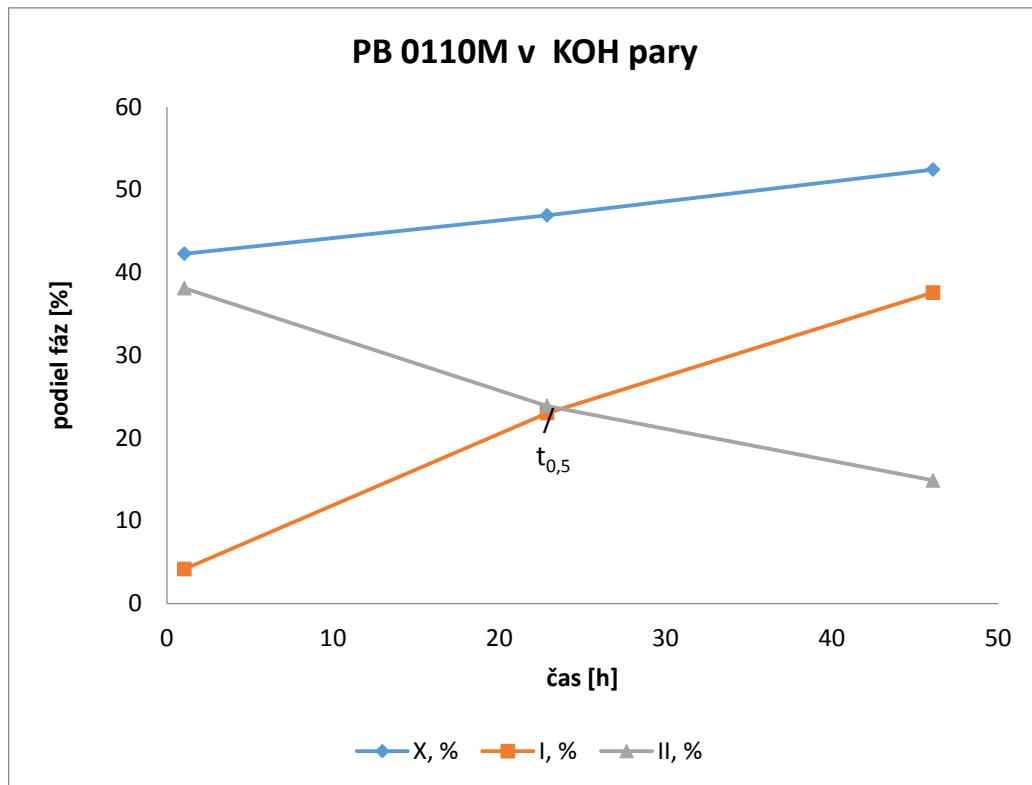
Obr. 21 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v  $\text{CCl}_4$  pary

Fázová transformácia II-I v parách  $\text{CCl}_4$  bola značne zrýchlená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Pri meraní po 22 hodinách bol podiel fázy I 43% na rozdiel od vzorky na vzduchu, ktorá hodnotu podielu fázy I 43% dosiahla až po 46 hodinách. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 11 hodín. Podiel kryštalickej fázy pri 22 hodinách bol 43% a pri referenčnej vzorke pri 24 hodinách bol 48%.



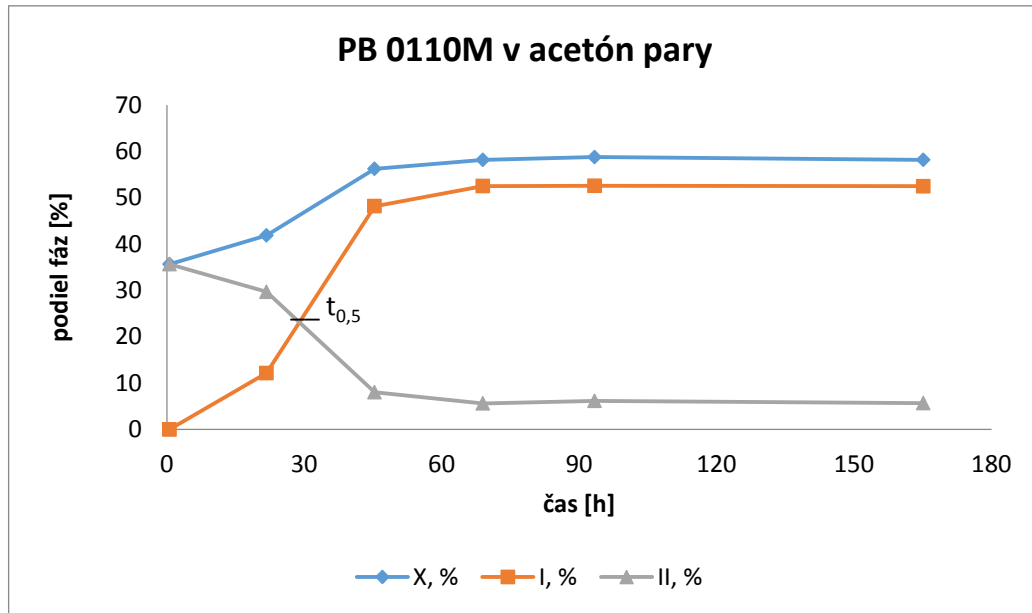
Obr. 22 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v kyselina octová pary

Fázová transformácia II – I v parách kyseliny octovej bola zrýchlená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu, ale už nie tak výrazne ako v predchádzajúcich špecifických prostrediach. Po 23 hodinách bol podiel fázy I 29%. Referenčná vzorka na vzduchu mala necelých 21% po 24 hodinách. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol už až 17 hodín, čo je oproti parám xylénu kde bol polčas 9 hodín skoro raz tak dlhý čas. Podiel kryštalickej fázy pri 23 hodinách bol 43% a pri vzorke na vzduchu pri 24 hodinách bol 48%.



Obr. 23 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v KOH pary

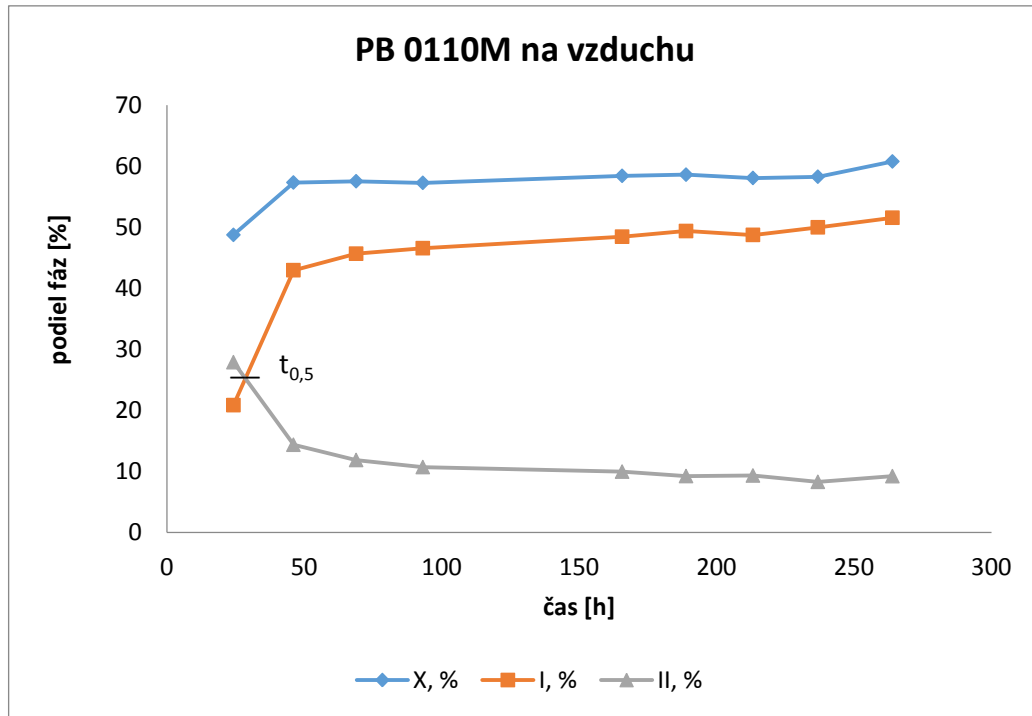
Fázová transformácia II – I bola v parách KOH urýchlená len v prvých 24 hodinách a aj to len s malým rozdielom oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 22 hodinách bol podiel fázy I 23%, zatiaľ čo na vzduchu bol po 24 hodinách 20,8 %. Na druhý deň už KOH pary fázovú premenu spomalili a pri 46 hodinách mala vzorka 37% z fázy I, zatiaľ čo referenčná vzorka na vzduchu mala pri 46 hodinách už skoro 43%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 23 hodín. Percento kryštalickej fázy bolo pri 22 hodinách 46% a pri referenčnej vzorke pri 24 hodinách bolo 48%.



Obr. 24 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v acetón pary

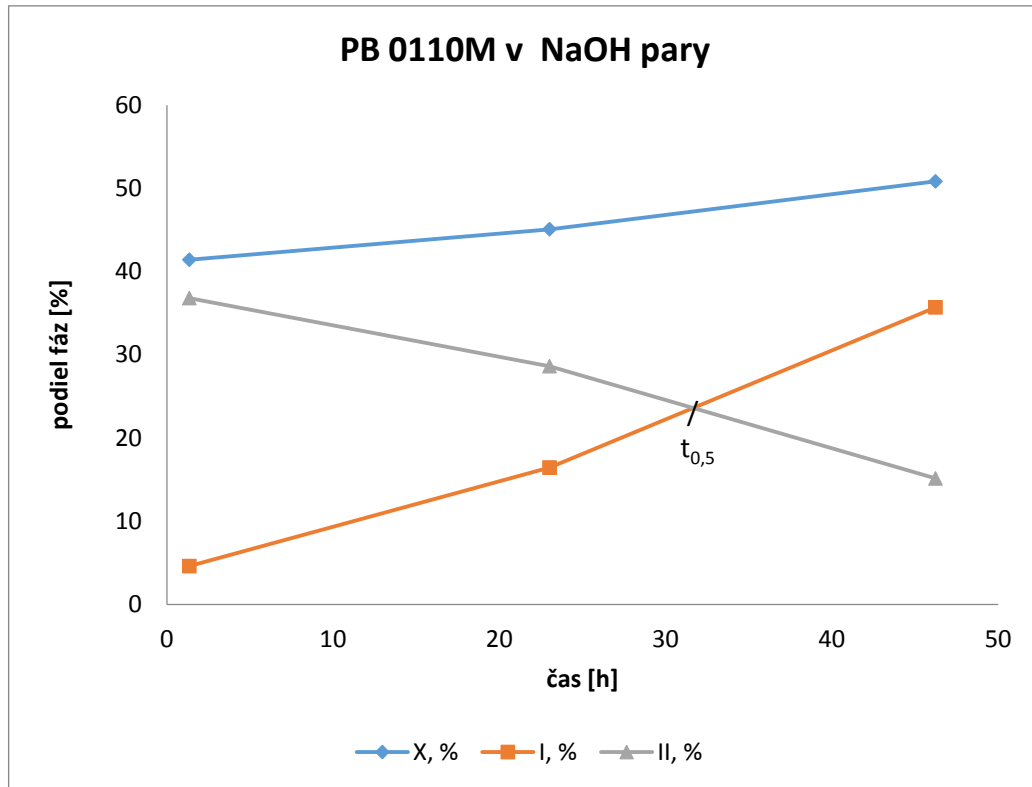
Pary acetónu fázovú transformáciu II – I výrazne spomaľujú v prvých 24 hodinách oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 21 hodinách bolo percento fázy I len 12%, zatiaľ čo u referenčnej vzorky voľne položenej na vzduchu bolo percento fázy I po 24 hodinách už skoro 21%. Po 45 hodinách v parách acetónu bol podiel fázy I už 48% a u vzorky na vzduchu bolo pri 46 hodinách spomalenie na 43%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 29 hodín. Percento kryštalizácie bolo pri 21 hodinách 41% a pri vzorke na vzduchu pri 24 hodinách bolo 48%. Rovnakého percenta kryštalizácie 58% dosiahla vzorka v parách acetónu pri 68 hodinách a vzorka na vzduchu pri 165 hodinách.





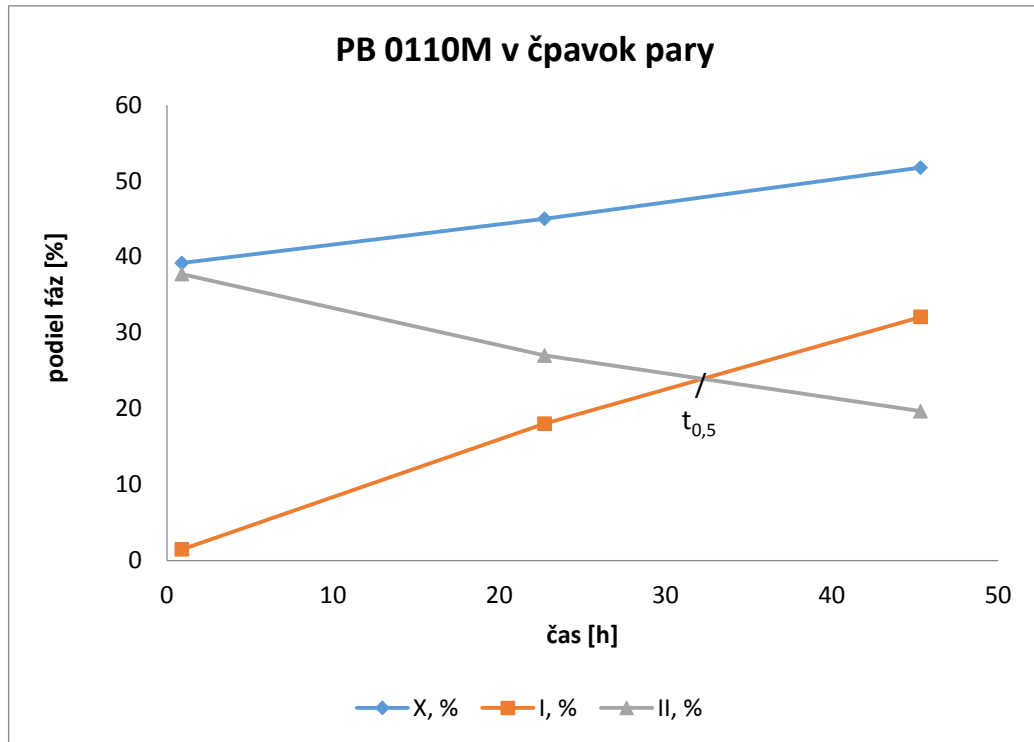
Obr. 25 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M na vzduchu

Referenčná vzorka, ktorá bola voľne položená na vzduchu mala začiatok fázovej premeny II – I celkom rýchly. Po 24 hodinách bol podiel fázy I necelých 21% a po 46 hodinách bol podiel fázy I zdvojnásobený na 42%. V ďalších dňoch bola premena oproti prvým dvom dňom výrazne spomalená a na 11 deň od roztavenia vzorky bol podiel fázy I 51%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 39 hodín. Percento kryštalizácie bolo pri 24 hodinách 48%.



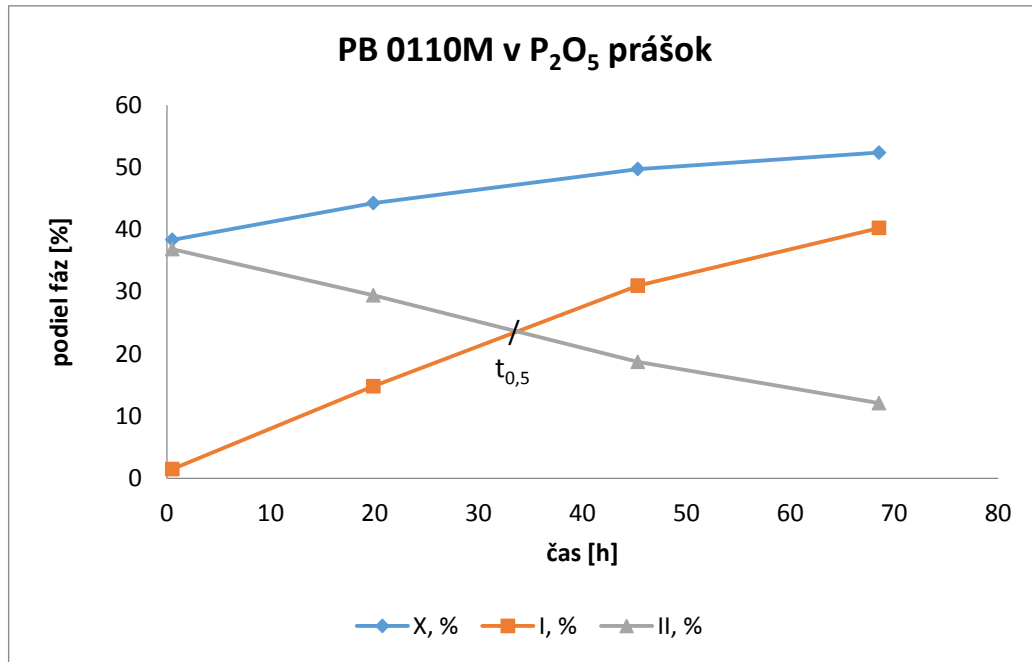
Obr. 26 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v NaOH pary

Pary NaOH fázovú transformáciu II – I spomaľujú oproti referenčnej vzorke uchovávanej na vzduchu. Po 23 hodinách bol podiel fázy I 16%, zatiaľ čo vo vzorke na vzduchu bol necelých 21%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 31,5 hodiny. Percento kryštalizácie bolo pri 23 hodinách 45% a pri vzorke na vzduchu pri 24 hodinách 48%.



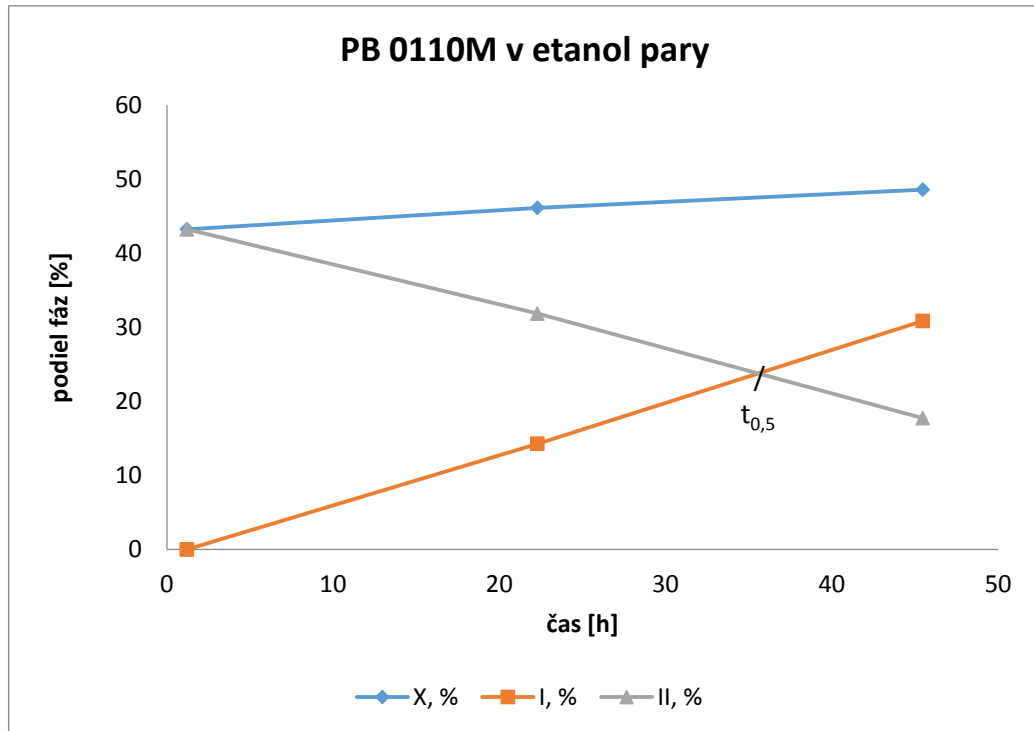
Obr. 27 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v čpavok pary

Pary čpavku fázovú transformáciu II – I spomaľujú oproti referenčnej vzorke uchovávanej na vzduchu. Po 22 hodinách bol podiel fázy I 18% a u vzorky na vzduchu po 24 hodinách skoro 21%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 32,5 hodiny. Percento kryštalizácie bolo pri 22 hodinách 45% a pri vzorke na vzduchu pri 24 hodinách 48%.



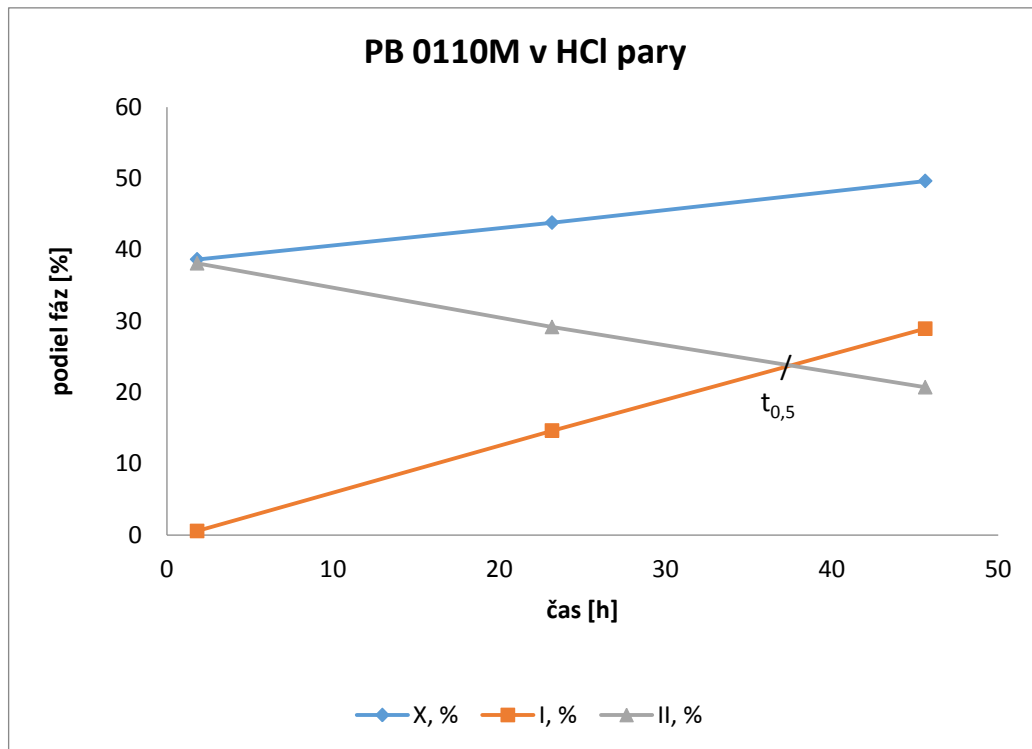
Obr. 28 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prášok

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prášok fázovú transformáciu II – I výrazne spomaľuje oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 19 hodinách je podiel fázy I 14% a u vzorky na vzduchu po 24 hodinách skoro 21%. Po 45 hodinách je podiel fázy I len 30%, zatiaľ čo vzorka na vzduchu má pri 46 hodinách už skoro 43%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 34,5 hodiny. Percento kryštalizácie bolo pri 19 hodinách 44% a pri vzorke na vzduchu pri 24 hodinách 48%.



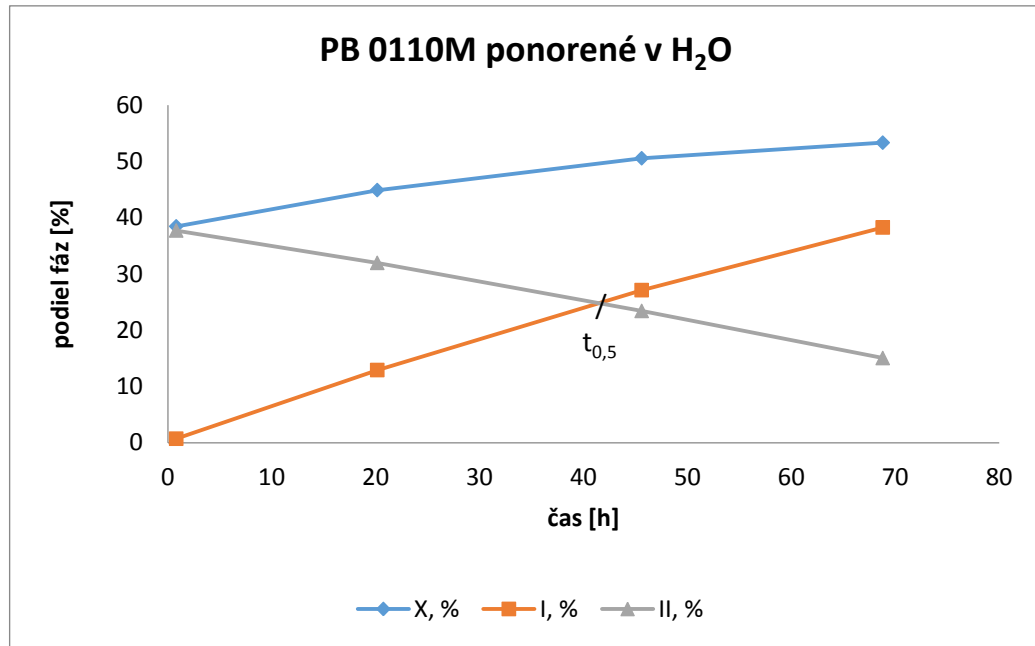
Obr. 29 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v etanol pary

Fázová transformácia II – I v parách etanolu bola spomalená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Pri 22 hodinách bolo percento fázy I 14% a vo vzorke na vzduchu bolo pri 24 hodinách takmer 21%. Po 45 hodinách je podiel fázy I rovnako ako v  $P_2O_5$  prášku 30%, zatiaľ čo vzorka na vzduchu má pri 46 hodinách 42%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 35,5 hodiny. Percento kryštalizácie 48% bolo v parách etanolu dosiahnuté pri 45 hodinách zatiaľ čo u vzorky na vzduchu už pri 24 hodinách.



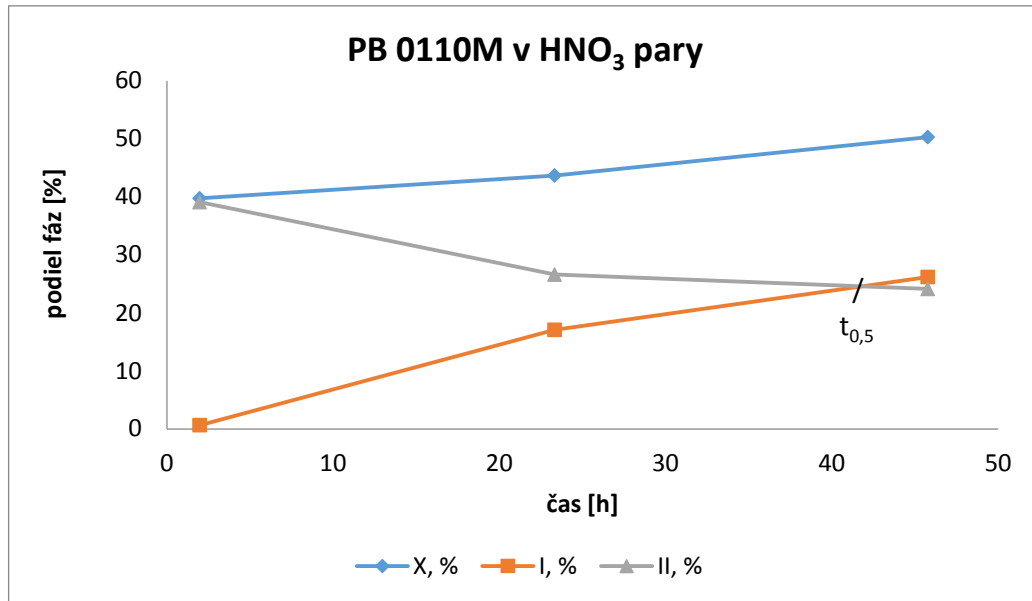
Obr. 30 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v HCl pary

Fázová transformácia II – I v HCl parách bola výrazne spomalená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Podiel fázy I vo výške 14% bol pri 23 hodinách a referenčná vzorka mala pri 24 hodinách množstvo fázy I cez 20%. Po 45 hodinách bolo množstvo fázy I v parách HCl stále len pod 30%, zatiaľ čo vzorka na vzduchu má pri 46 hodinách už cez 42%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 36,5 hodiny. Percento kryštalizácie 49% bolo v HCl parách dosiahnuté pri 45 hodinách zatiaľ čo u vzorky na vzduchu už po 24 hodinách



Obr. 31 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M ponorené v H<sub>2</sub>O

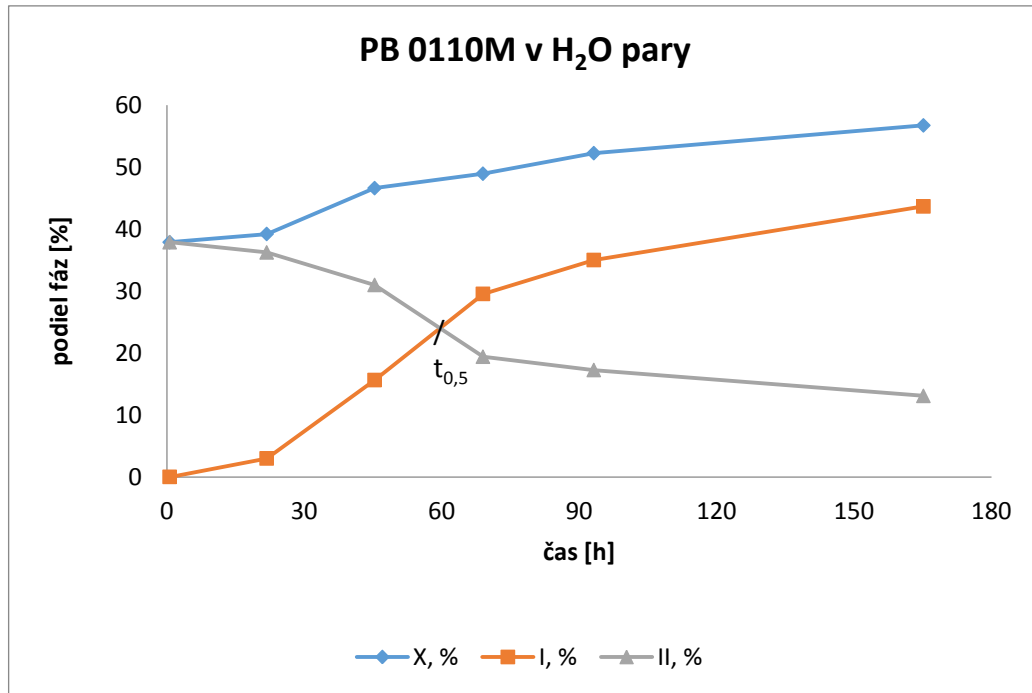
Fázová transformácia II – I pri ponorení vzorky do vody bola spomalená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Pri 20 hodinách bol podiel fázy I len 12%, zatiaľ čo pri referenčnej vzorke bolo pri 24 hodinách tesne pod 21%. Hodnotu 38% dosiahla fáza I až po 68 hodinách ponorenia vo vode, zatiaľ čo vzorka na vzduchu mala o takomto čase už cez 45%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 41 hodín. Percento kryštalizácie pri vzorke ponorenej do vody bolo pri 20 hodinách 44% a pri vzorke na vzduchu bolo 57% pri 46 hodinách.



Obr. 32 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v  $\text{HNO}_3$  pary

$\text{HNO}_3$  pary fázovú transformáciu II – I spomaľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Podiel fázy I pri čase 23 hodín je 17% a pri vzorke na vzduchu je pri čase 24 hodín cez 20%. Pri 45 hodinách v  $\text{HNO}_3$  parách je veľkosť fázy I 26%, zatiaľ čo na vzduchu je to už skoro 43%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 41,5 hodín. Percento kryštalizácie pri vzorke  $\text{HNO}_3$  bolo pri 45 hodinách 26% a pri vzorke na vzduchu bolo 57% pri 46 hodinách.

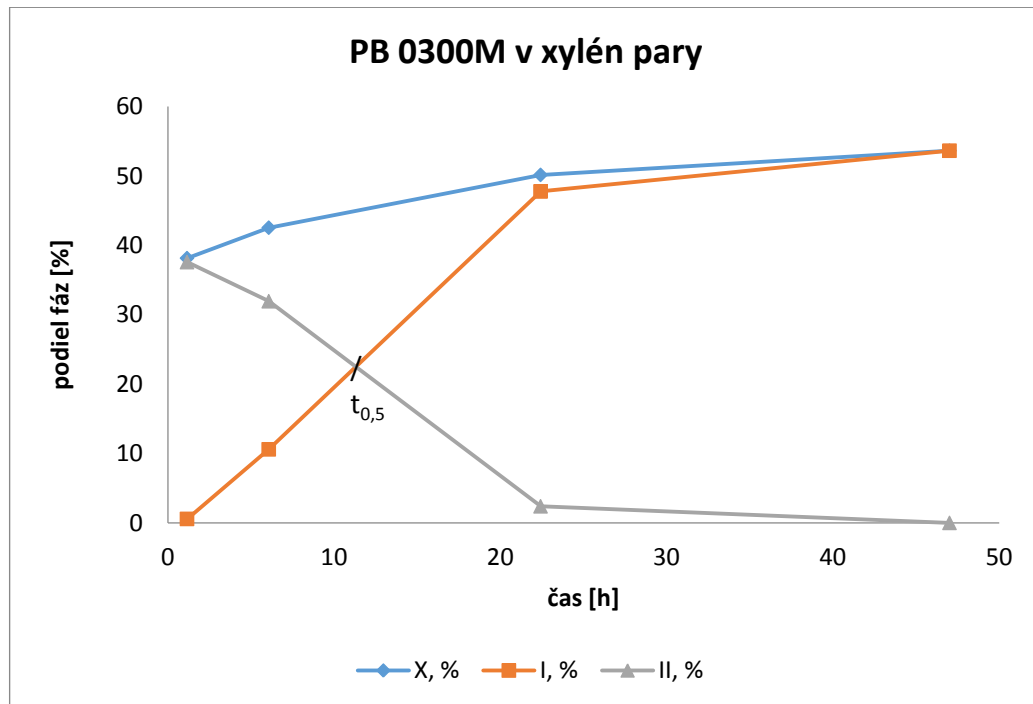




Obr. 33 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v H<sub>2</sub>O pary

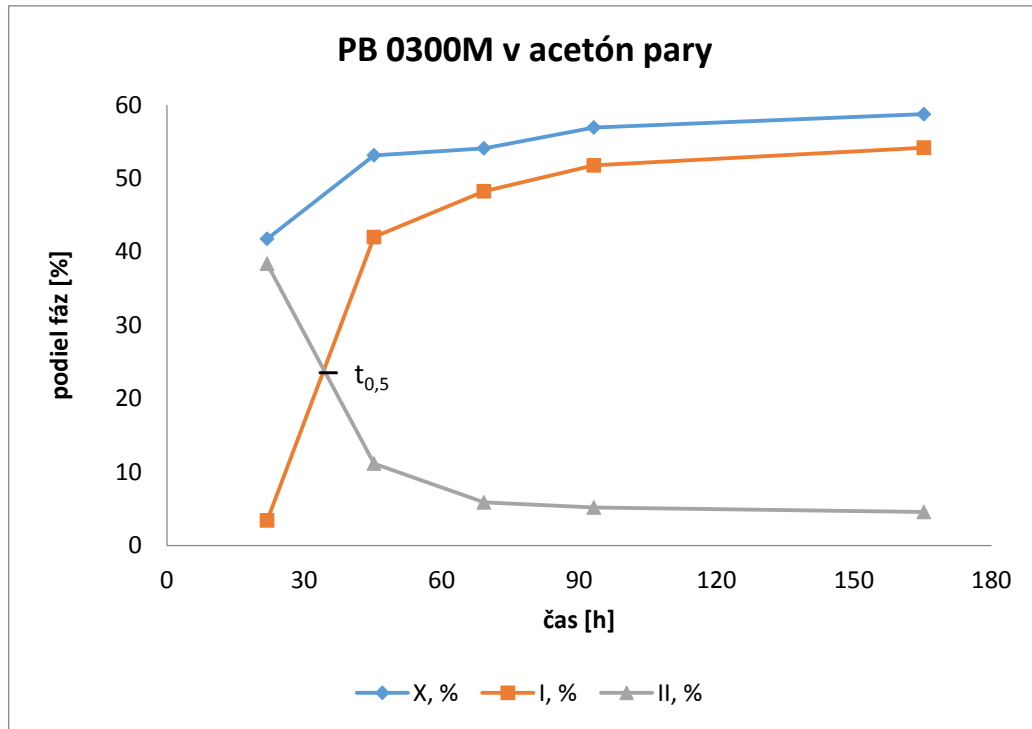
H<sub>2</sub>O pary fázovú transformáciu II – I spomaľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Podiel fázy I pri čase 20 hodín bol 13% a pri vzorke na vzduchu je pri čase 24 hodín cez 20%. Podiel fázy I 41% bol pri čase 68 hodín a u referenčnej vzorky bolo 42% pri 46 hodinách. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 59 hodín. Percento kryštalizácie pri vzorke v parách vody bolo pri 45 hodinách 50 a pri vzorke na vzduchu bolo 57% pri 46 hodinách.

## 11.2 Porovnanie vzorky PB 0300M



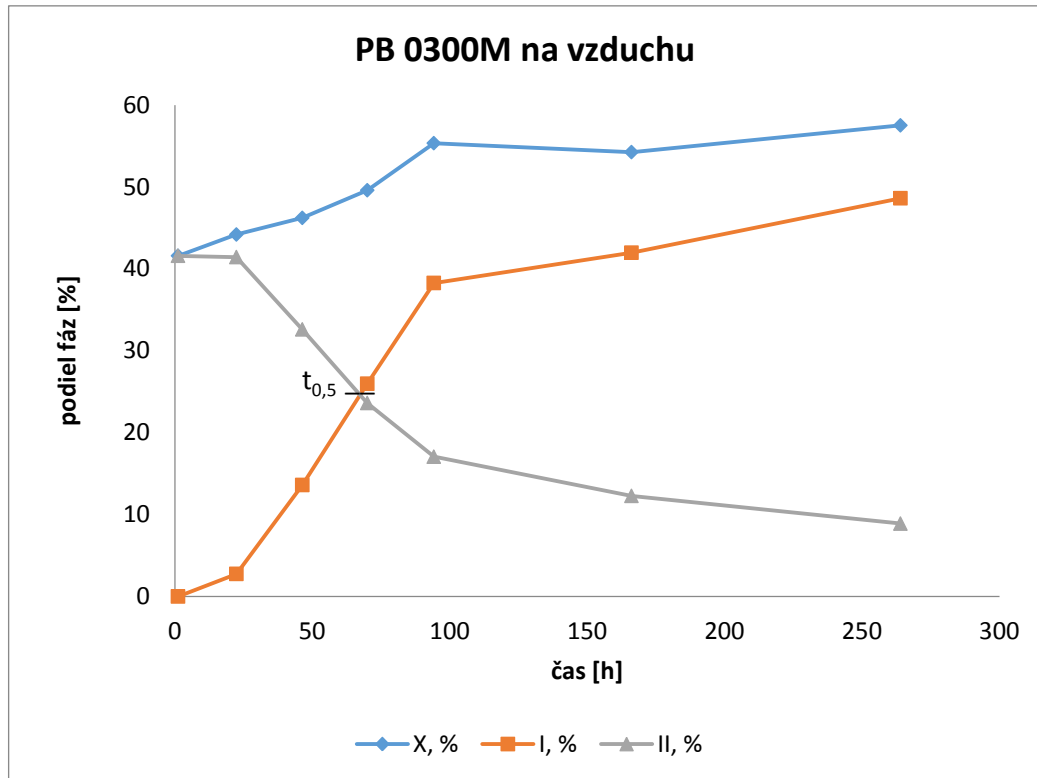
Obr. 34 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v xylén pary

Pary xylénu fázovú transformáciu II – I značne urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 22 hodinách bol podiel fázy I 47% a u referenčnej vzorky len 2,7 %. Pri 47 hodinách bol nárast fázy I v parách xylénu už voľnejší a zvýšil sa na 53% a na vzduchu bol pri 46 hodinách len 13 %. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 11 hodín. Percento kryštalizácie pri vzorke v parách xylénu bolo pri 22 hodinách 50% a pri vzorke na vzduchu 44%. Cez hranicu 50% sa referenčná vzorka dostala až po 70 hodinách.



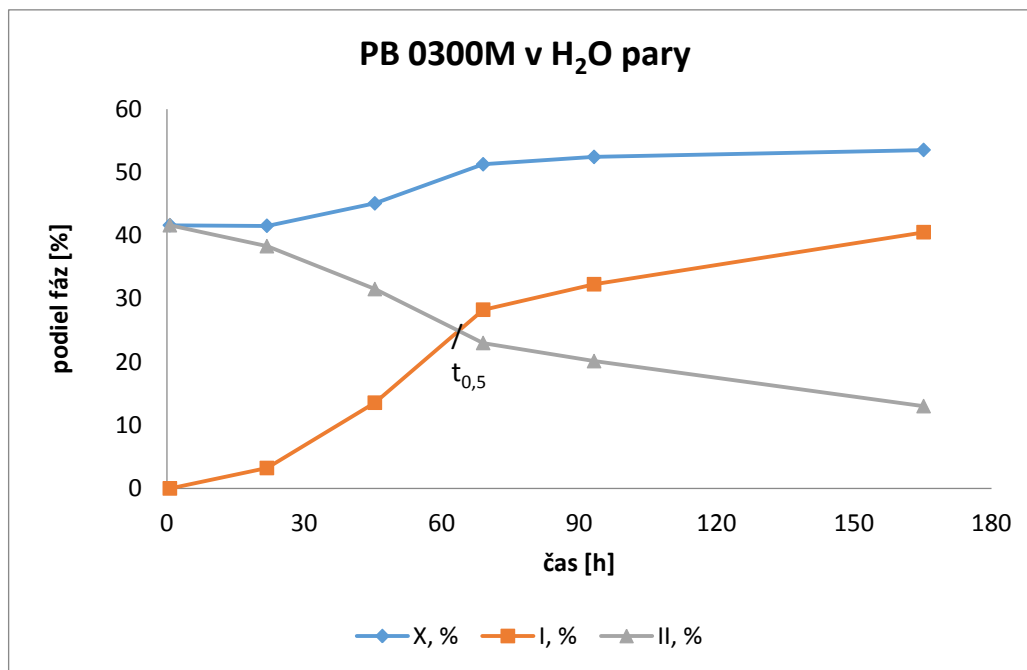
Obr. 35 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v acetón pary

Pary acetónu fázovú transformáciu II – I urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 21 hodinách bol podiel fázy I len 3% a u referenčnej vzorky po 22 hodinách len 3 %. Po 45 hodinách v parách acetónu mala fáza I už 42% a cez hranicu 51% sa dostala po 93 hodinách. Na vzduchu mala fáza I pri 46 hodinách 13% a cez hranicu 51% sa nedostala ešte ani po 11 dňoch. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 34 hodín. Podiel kryštalickej fázy bol v parách acetónu 53% po 45 hodinách a na vzduchu 55% po 94 hodinách.



Obr. 36 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M na vzduchu

Referenčná vzorka na vzduchu mala fázovú premenu II – I výrazne pomalú. Po 22 hodinách bolo percento fázy I len 2% , po 24 hodinách 13% a na 11 deň 48%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 48 hodín. Podiel kryštalickej fázy bol po 22 hodinách 44%. Cez 55% sa kryštalická fáza dostala až po 94 hodinách.



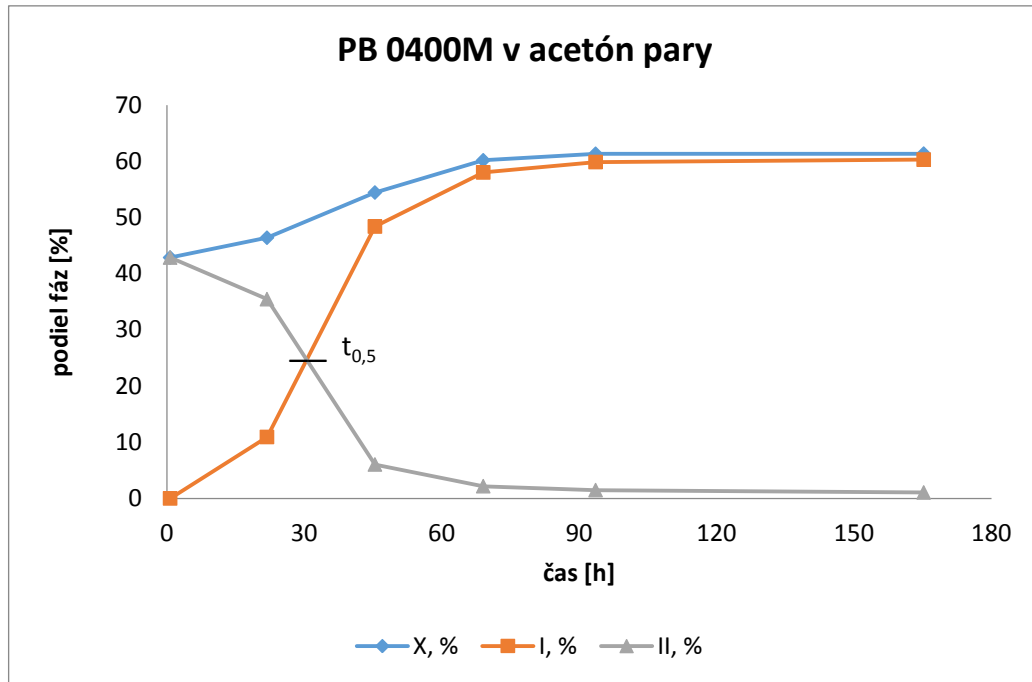
Obr. 37 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v H<sub>2</sub>O pary

H<sub>2</sub>O pary fázovú transformáciu II – I spomaľujú len nepatrne oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 21 hodinách bol podiel fázy I len 3%, po 45 hodinách 13% a po 165 hodinách 45%. Referenčná vzorka mala podiel fázy I po 22 hodinách 2%, po 46 hodinách zhodne so vzorkou v parách vody 13 % a po 166 hodinách 41%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 70 hodín. Podiel kryštalickej fázy v parách vody nebol 55% ani po 165 hodinách, na rozdiel od vzorky na vzduchu kde hranica 55% bolo dosiahnutá pri 94 hodinách.

### 11.3 Porovnanie vzorky PB 0400M

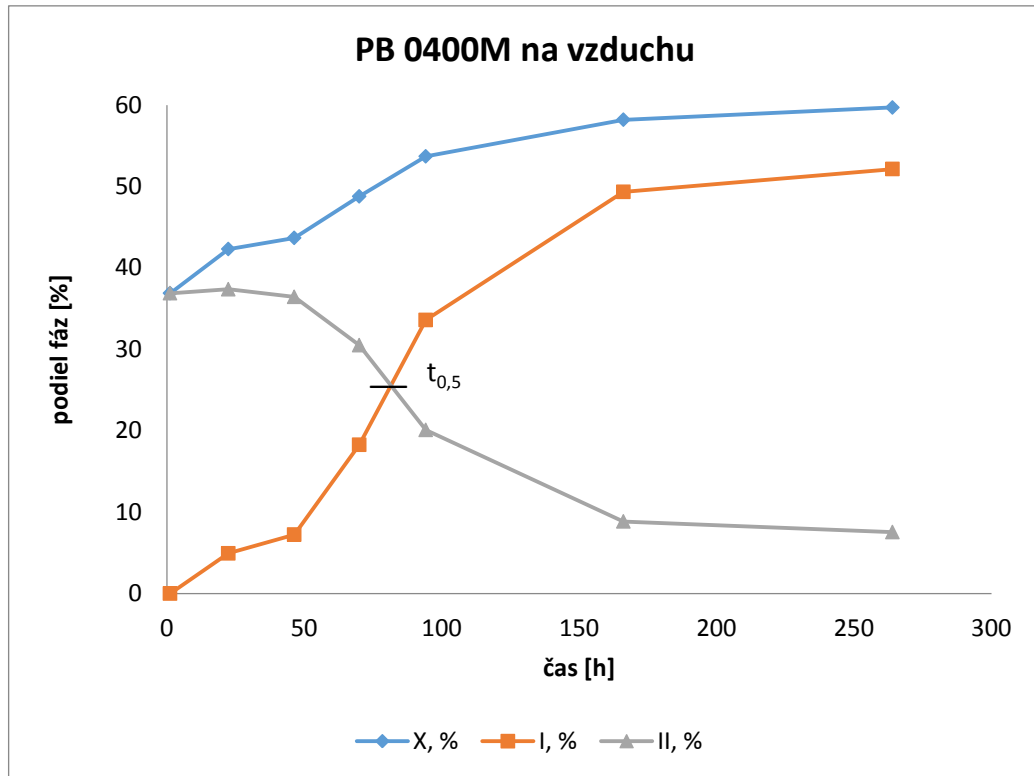
#### PB 0400M v xylén pary

Pary xylénu fázovú transformáciu II – I výrazne urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Fázová transformácia prebehla skôr ako za 3 hodiny. Vo vzorke ostala prítomná iba fáza I, bez zvyškového podielu fázy II.



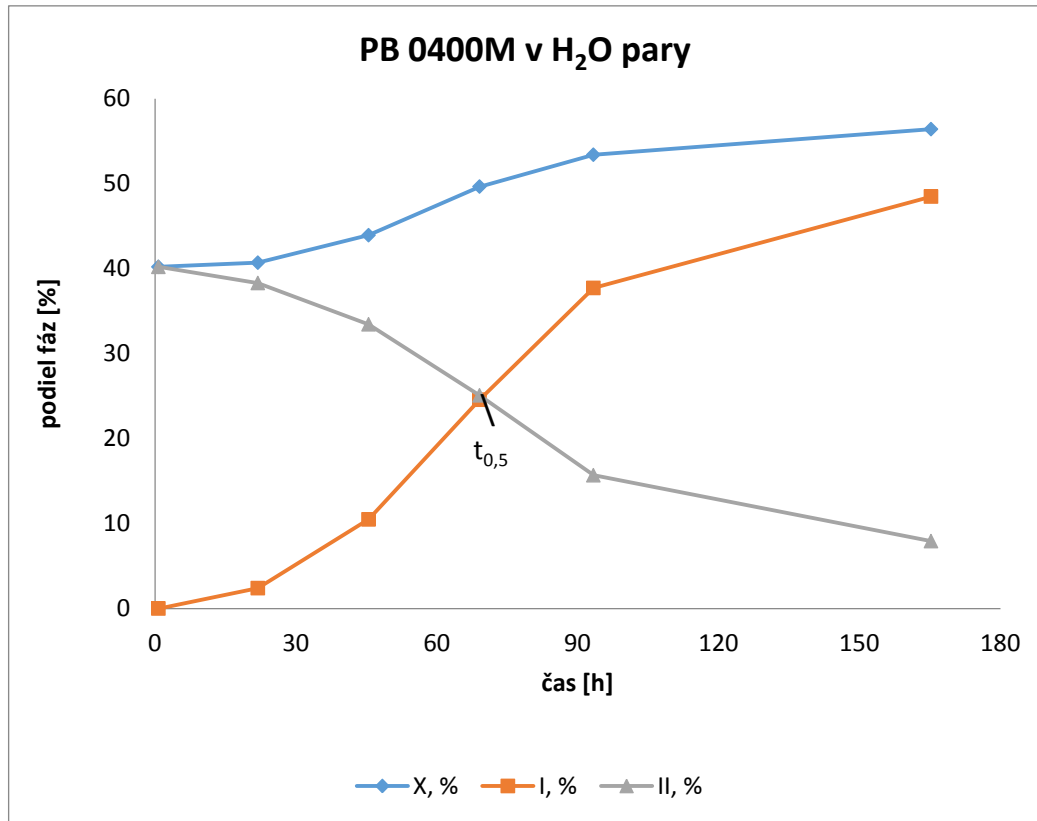
Obr. 38 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M v acetón pary

Fázová transformácia II – I v parách acetónu bola výrazne urýchlená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 21 hodinách bol podiel fázy I 10% a po 45 hodinách 48% oproti vzorke na vzduchu kde bolo po 22 hodinách necelých 5% a po 46 hodinách len 7%. Tu vidno, že v priebehu prvých dvoch dní je zrýchlenie premeny niekoľko násobne vyššie v parách acetónu oproti vzorke na vzduchu. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 30 hodín. Rovnaký podiel kryštalickej fázy 42% bol v parách acetónu dosiahnutý do 1 hodiny a na vzduchu až po 22 hodinách.



Obr. 39 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M na vzduchu

Referenčná vzorka voľne položená na vzduchu má fázovú premenu II – I pomalú. Podiel fázy I je po 22 hodinách necelých 5% , po 46 hodinách len 7% a za hranicu 52 % sa dostala až na 11 deň. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 50 hodín. Podiel kryštalickej fázy v prvej hodine bol 36% a cez hranicu 53% sa kryštalická fáza dostala po 94 hodinách.

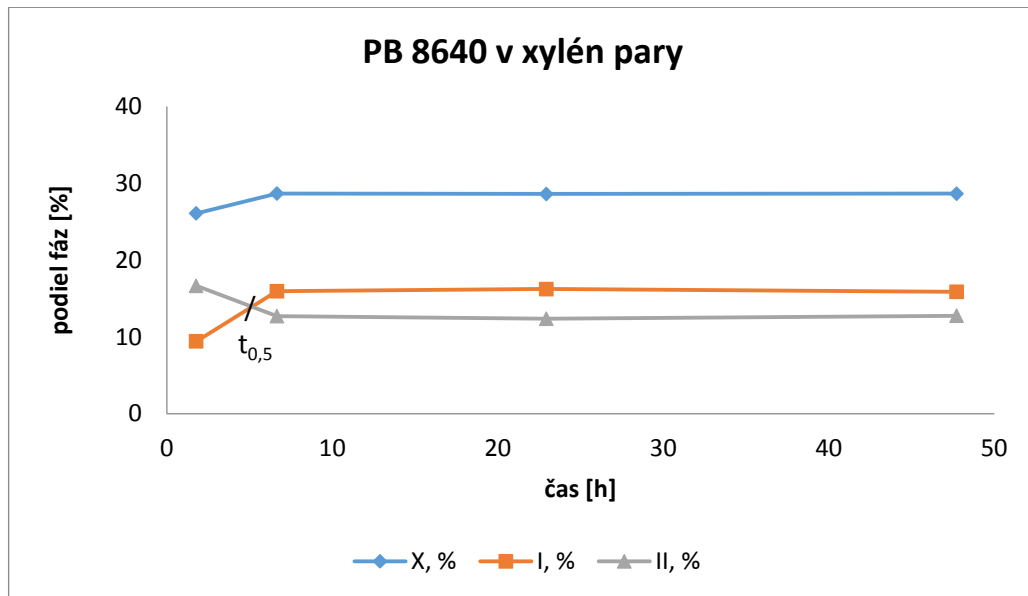


Obr. 40 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M v H<sub>2</sub>O pary

H<sub>2</sub>O pary spomaľujú fázovú transformáciu II – I oproti vzorke voľne položenej na vzduchu len v prvých dvoch dňoch. Potom je už prechod dosť podobný. Podiel fázy I v parách vody je pri 21 hodinách len 2%, po 45 hodinách 10% a po 165 hodinách 48%. Podiel fázy I vo vzorke na vzduchu je po 22 hodinách 4%, po 46 hodinách 7% a po 166 hodinách 49%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 70 hodín. Podiel kryštalickej fázy v rovnakom množstve 43% bol v parách vody dosiahnutý pri 45 hodinách a voľne na vzduchu pri 46 hodinách.

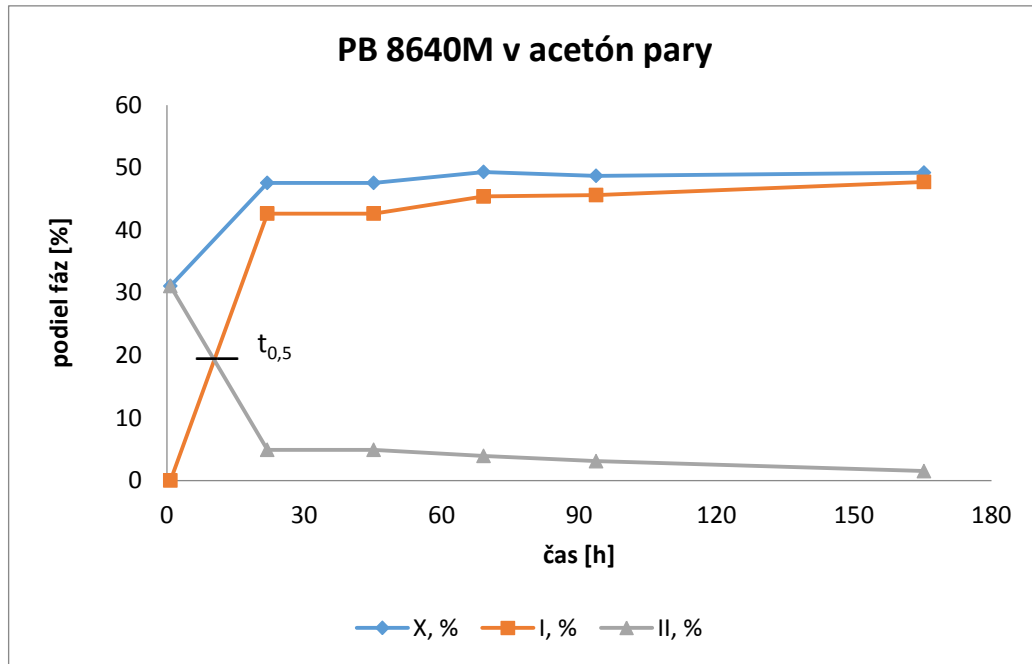


## 11.4 Porovnanie vzorky PB 8640M



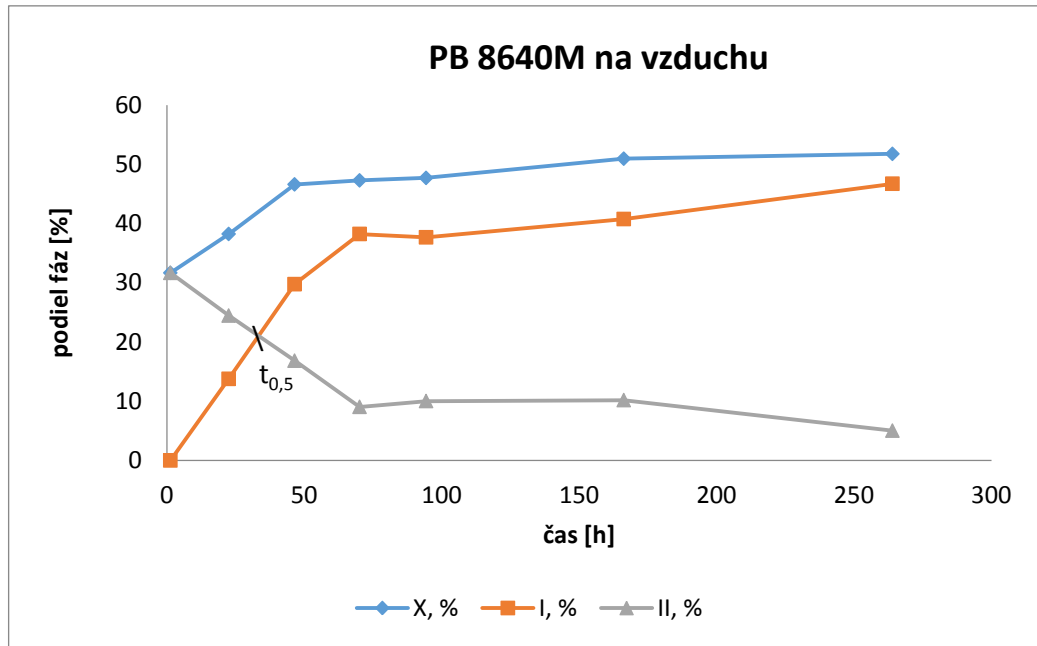
Obr. 41 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v xylén pary

Pary xylénu fázovú transformáciu II – I urýchľujú oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 22 hodinách bol podiel fázy I 16% a u referenčnej vzorky 13%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 5 hodín. Percento kryštalizácie pri vzorke v parách xylénu bolo pri 22 hodinách 28% a pri vzorke na vzduchu 38%. Po 47 hodinách v parách xylénu bol nameraný stupeň kryštalizácie rovnako 28% a na vzduchu 46%. PB má všeobecne menší podiel kryštalickej fázy, pokiaľ kryštalizuje v prítomnosti rozpúšťadla (alebo v rozpúšťadle) než na vzduchu. V prítomnosti rozpúšťadla má vyšší podiel amorfnej fázy a všeobecne vzorka 8640 je kopolymér a ten sám má nižšiu kryštalinitu ako homopolymér.



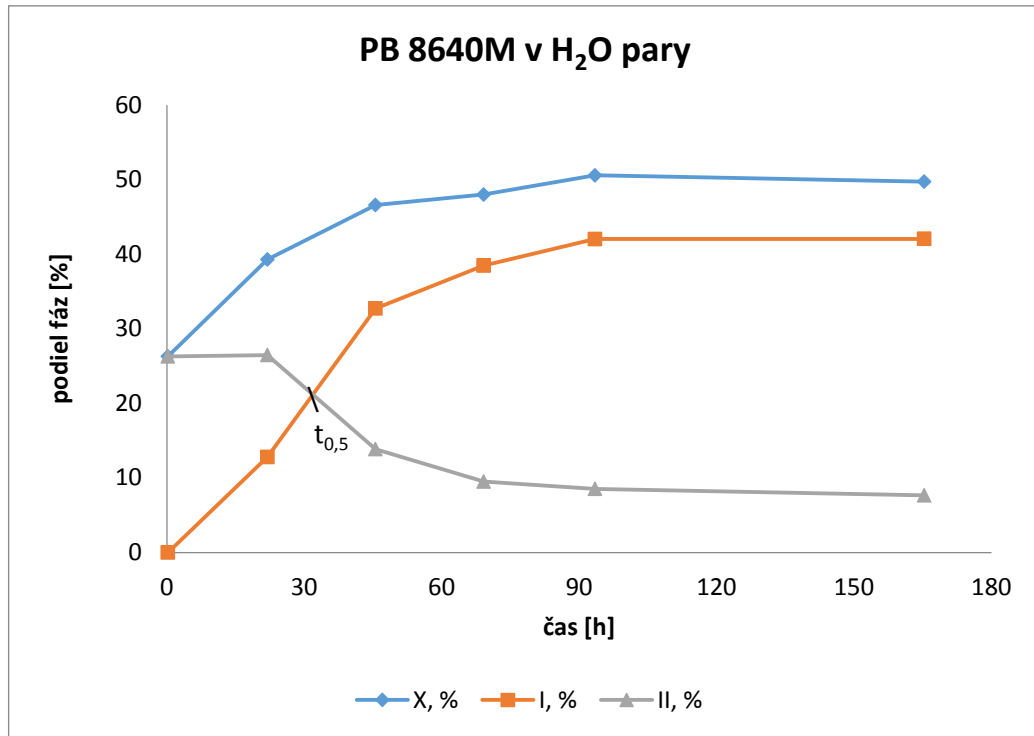
Obr. 42 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v acetón pary

Fázová transformácia II – I v parách acetónu bola výrazne urýchlená oproti referenčnej vzorke uchováanej na vzduchu. Po 21 hodinách bol podiel fázy I 42% a tak ostal až do 45 hodín až pomaly začal rásť a pri 165 hodinách mal 47%. Oproti vzorke na vzduchu kde bolo po 22 hodinách 13%, po 46 hodinách 29% a pri 166 hodinách 40%. V priebehu prvého dňa je zrýchlenie premeny niekoľko násobne vyššie v parách acetónu oproti vzorke na vzduchu. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 11 hodín. Rovnaký podiel kryštalickej fázy 47% bol v parách acetónu dosiahnutý po 21 hodine a na vzduchu až po 70 hodinách.



Obr. 43 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M na vzduchu

Referenčná vzorka voľne položená na vzduchu má fázovú premenu II – I pomalú. Podiel fázy I je po 22 hodinách 13%, po 46 hodinách 29% a na 11 deň má 46 %. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 32 hodín. Podiel kryštalickej fázy bol po prvej hodine 31% a cez hranicu 50% sa kryštalická fáza dostala po 166 hodinách.



Obr. 44 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v H<sub>2</sub>O pary

Fázovú transformáciu II – I pary vody o málo urýchľujú. Podiel fázy I bol po 21 hodinách 12%, po 45 hodinách 32% a po 165 hodinách 42%. Vo vzorke na vzduchu bol podiel fázy I po 22 hodinách 13%, po 46 hodinách 29% a po 166 hodinách 40%. Polčas fázového prechodu fázy II na fázu I bol 32 hodín. Podiel kryštalickej fázy v rovnakom množstve 46% bol v parách vody dosiahnutý pri 45 hodinách a voľne na vzduchu pri 46 hodinách. Cez hranicu 50% podielu kryštalickej fázy v parách vody sa vzorka dostala už po 90 hodinách zatiaľ čo voľne na vzduchu až po 166 hodinách.

## 12 ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV

U vzoriek materiálov PB 0110M, PB 0300M, PB 0400M a PB 8640M bol pozorovaný vplyv pôsobenia pár xylénu a iných špecifických prostredí na výsledný polčas fázového prechodu.

Materiál PB 0110M u referenčnej vzorky mal polčas fázového prechodu II – I 39 hodín. Najvýraznejšie tento prechod urýchlili pary xylénu o 30 hodín s polčasom 9 hodín, pary benzénu s polčasom 9,5 hodiny, pary toluénu s polčasom 10 hodín a  $\text{CCl}_4$  pary s polčasom prechodu 11 hodín. Pary kyseliny octovej mali už polčas prechodu pomalší na 17 hodín, čo je ale stále o viac ako polovicu rýchlejšie oproti referenčnej vzorke. Všetky špecifické prostredia fázu prechodu urýchlili, s výnimkou  $\text{HNO}_3$  pár a  $\text{H}_2\text{O}$ , či už v parách alebo priamo ponorené vo vode.  $\text{HNO}_3$  pary a ponorenie vo vode polčas prechodu spomalilo len o 2 hodiny, zatiaľ čo pary vody mali za následok výrazné spomalenie až o 20 hodín, čo je 51% spomalenie fázovej premeny. Pary xylénu urýchlili fázový prechod o 77%, pary benzénu o 76%, pary toluénu o 74%,  $\text{CCl}_4$  pary o 72% a pary kyseliny octovej o 56%. Podiel kryštalickej fázy sa pohyboval od 40,8% v  $\text{CCl}_4$  parách do 74% v parách kyseliny octovej, kde dosiahol najvyšší podiel kryštalickej fázy oproti ostatným materiálom. Množstvo fázy I bolo od 33,9% vo vzorke na vzduchu do 67,9% v parách kyseliny octovej, čo bolo najnižšie zastúpenie fázy I zo všetkých materiálov.

Materiál PB 0300M u referenčnej vzorky mal polčas fázového prechodu II – I 48 hodín. Najvýraznejšie tento prechod urýchlili pary xylénu s polčasom 11 hodín. Urýchlenie bolo o 37 hodín. Pary acetónu mali tiež urýchlenie, ale už s polčasom 34 hodín, čo je oproti parám xylénu jednodňové oneskorenie. Pary vody výrazne spomalili fázovú premenu o 22 hodín. Pary xylénu urýchlili fázový prechod o 77% a pary acetónu o 29%. Podiel kryštalickej fázy sa pohyboval od 53,4% v parách xylénu do 58,8% v parách acetónu. Množstvo fázy I bolo od 41,3 % v  $\text{H}_2\text{O}$  parách až do 54,3% v parách acetónu.

Materiál PB 0400M u referenčnej vzorky mal polčas fázového prechodu II – I 50 hodín. Najvýraznejšie tento prechod urýchlili pary xylénu s polčasom menším ako 3 hodiny, čo bol aj najrýchlejší polčas zo všetkých materiálov. Urýchlenie bolo o 47 hodín. Pary acetónu s polčasom 30 hodín urýchlili fázovú premenu o 20 hodín. Na druhej strane spomalenie o 20 hodín mali za následok pary vody s polčasom fázovej premeny 70 hodín, čo bolo presne rovnako ako u materiálu PB 0110M. Pary xylénu urýchlili fázový prechod o 94% a pary acetónu o 40%. Podiel kryštalickej fázy sa pohyboval od 54,3% v parách xylénu do

59,7% na vzduchu. Množstvo fázy I bolo od 48,5% v parách vody do 57,4% v parách acetónu.

Materiál PB 8640M u referenčnej vzorky mal polčas fázového prechodu II – I najkratší zo všetkých materiálov v trvaní 32 hodín. Najvýraznejšie tento prechod znova urýchlili pary xylénu s polčasom 5 hodín a urýchlením o 27 hodín. Pary acetónu urýchlili prechod o 21 hodín s polčasom prechodu 11 hodín, čo je výrazné zrýchlenie totožné s polčasom prechodu pár xylénu u materiálu PB 0300M. U tohto materiálu mali pary vody polčas prechodu premeny 32 hodín totožný s referenčnou vzorkou a teda fázovú premenu ani neurýchlili ani nespomalili. Pary xylénu urýchlili fázový prechod o 84% a pary acetónu o 66%. Podiel kryštalickej fázy bol najnižší oproti ostatným materiálom a pohyboval sa od 43% v parách xylénu do 51,7% na vzduchu. Množstvo fázy I bolo od 42% v parách vody do 48,1% v parách acetónu.

## ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo sledovať vplyv botnania v parách Xylénu a rôznych prostrediach na prechod nestabilnej fázy II na stabilnú fázu I u isotaktického PB-1. Najdôležitejším porovnávacím kritériom bol polčas prechodu II – I. Boli použité homopolyméry PB 0110M, PB 0300M a PB 0400M a jeden kopolymér PB 8640M.

Z každého materiálu bola vyrobená referenčná vzorka, ktorá bola voľne na vzduchu a porovnávala sa so vzorkami, ktoré boli vložené do špecifického prostredia. Pre materiál PB 0110M bolo špecifických prostredí 15, ostatné materiály mali špecifické prostredia 3.

Všetky vzorky boli v určitých časových intervaloch od roztavenia, merané röntgenovým difraktometrom X'pert Pro a vracané späť do špecifického prostredia až do ukončenia pokusu.

Najväčší podiel kryštalickej fázy a zároveň aj najväčší podiel fázy I voči fáze II bol v parách kyseliny octovej pri materiály PB 0110M.

Najrýchlejší polčas prechodu fázy II – I bol v parách xylénu pri materiály PB 0400M pod 3 hodiny.

Bolo preukázané výrazné zrýchlenie v parách xylénu. Najväčšie zrýchlenie bolo v materiály PB 0400M o 94%, v PB 8640M o 84% a v materiáloch PB 0110M a PB 0300M rovnako o 77%.

Vystavenie vzorky parám rozpúšťadiel znamená urýchlenie fázovej transformácie II – I, ako vidno vplyvom xylénu, čo súvisí so zvýšenou segmentálnou pohyblivosťou makromolekulárnych reťazcov. Pary xylénu spôsobujú, že transformácia fázy II na I prebehne 100% a teda nie je prítomný žiadny zvyškový podiel fázy II vo vzorke na rozdiel od všetkých ostatných skúmaných prostredí, kde určité množstvo fázy II zostáva netransformované.

Zaujímavý efekt poskytujú pary kyseliny octovej, ktoré fázovú transformáciu II – I urýchľujú, hoci kyselina octová nie je rozpúšťadlom pre isotaktický polybutén. Vysvetlenie je otázkou ďalšieho výskumu, rovnako ako dôvody, prečo niektoré ďalšie prostredia naopak fázovú transformáciu spomaľujú.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY**

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 8070806176. Dostupné též z WWW: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/). ISBN 80-7080-617-6.
- [2] LIPTÁKOVÁ, T. a kol. *Polymérne konštrukčné materiály*. Vyd. 1. Žilina: Vydavateľstvo EDIS, 2012, 189 s. ISBN: 9788055405056.
- [3] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 9788070806623.
- [4] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [5] MACHEK, Václav a Jaromír SODOMKA. *Nauka o materiálu*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008, 86 s. ISBN 978-80-01-03927-4.
- [6] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů: celostátní vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemicko-technologických*. Bratislava: SNTL, 1987.
- [7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.
- [8] Studium kinetiky krystalizace polymerů. In: *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín, Copyright neuveden [cit. 2015-02-16]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP1\\_lab\\_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf)
- [9] BĚHÁLEK, Luboš. Hodnocení nadmolekulární struktury plastů. In: *Technická univerzita v Liberci: Katedra strojírenské technologie* [online]. Liberec, 2007 [cit. 2015-02-15]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
- [10] RYBNÍKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Brno: VUT, 1987. ISBN 80-214-1556-8.
- [11] KRATOCHVÍL, Bohumil, et al. Co nabízí současná RTG strukturní analýza? *Chemické Listy* [online]. 2008, s. 10 [cit. 2014-12-08]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_10\\_889-901.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf)



- [12] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science: Part B – Physics*. 2005, 44(3), 377 – 396. ISSN 0022-2348.
- [13] Nova era. [online]. Bratislava, 31.05.2007 [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.novaera.sk/clanok/287/vyhody-plastovych-potrubi-pre-rozvod-vody-a-tepla/>
- [14] KUČEROVÁ, Irena. Faktory způsobující korozi a degradaci polymerů. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Ústav chemické technologie restaurování památek* [online]. Praha, Copyright neuveden [cit. 2015-02-02]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/3\\_2.pdf](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_2.pdf)
- [15] KASZONYIOVA, M., F. RYBNIKAR a P. H. GEIL. Crystallization and Transformation of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2004, vol. 43, issue 5, s. 1095-1114 [cit. 2014-12-08]. DOI: 10.1081/MB-200033322. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MB-200033322>
- [16] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Boston: Elsevier/William Andrew, 2011, xvi, 644 p. ISBN 1437735142.
- [17] *Integrovaný registr znečišťování: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ* [online]. [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/20>
- [18] WUNDERLICH, Bernhard. *Macromolecular physics*. New York: Academic Press, 1976, v. <1-3 >. volume 2. ISBN 01276560222.
- [19] SALIMNEZHAD, H. a F. FEYZI. Predicting Solubility of Isotactic Poly (1-Butene) in Different Organic Solvents by Modified UNIQUAC Model. *Iranian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2008, vol. 5, No. 4 (Autumn), s. 10 [cit. 2015-01-04]. Dostupné z: <http://ijche.com/issues/2008-5-4/23.pdf>
- [20] Polybutene Piping systems association: What is PB-1?. *Polybutene Piping Systems Association* [online]. © 2013 [cit. 2015-01-28]. Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/what-is-pb-1>
- [21] Crystalline and amorphous polymers. In: *University of Cambridge: TLP Library* [online]. © 2004-2015 [cit. 2015-01-02]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/polymers/crystalline.php>

- [22] Stanovení teploty tání semikrystalických polymerů v práškové formě. In: *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická: Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín, Copyright neuveden [cit. 2014-12-08]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP1\\_lab\\_06.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_06.pdf)
- [23] KRAMOLIŠ, Zdeněk. *Vliv vnějších polí na přechod II-I u isotaktického PB-1*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Martina Hříbová, Ph.D.
- [24] MATĚJKA, Pavel. Rentgenová difraktometrie. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta chemicko-inženýrská: Ústav fyzikální chemie* [online]. Praha, Copyright neuveden [cit. 2015-02-18]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>
- [25] RYBNÍKÁŘ, František. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s.
- [26] UHLÍK, Peter a Vladimír ŠUCHA. Röntgenová prášková difrakční analýza. *Czech and Slovak Crystallographic Association: Krystalografická společnost* [online]. 2000 [cit. 2015-02-10]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsi-cteni/Sucha/RTG.pdf>
- [27] LEHRLE, R.S.; PATTENDEN C.S.; Gamma irradiation of a polyisobutylene rubber: effects on the molecular weight and the subsequent thermal stability, *Polym. Degrad. Stabil.* 1998
- [28] Keramika, kompozity, polymery. *Masarykova Univerzita: Pedagogická fakulta* [online]. Brno, © 1996–2015 [cit. 2014-12-19]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/fmkomplet3.htm>
- [29] Stárnutí polymerů. In: *Technická univerzita v Liberci: Katedra materiálu* [online]. © 2010 [cit. 2014-12-09]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt)
- [30] LyondellBasell Polybutene-1 PB 0110M. *LyondellBasell Polymers* [online]. © 2008 [cit. 2014-12-06]. Dostupné z: [https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14\\_\\_\\_\\_&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&VCMContentID=6228b5e7a5807010VgnVCM100000)

- 646f3c14RCRD&javax.portlet.prp\_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\_viewID=single\_product\_grade&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\_ws\_MX&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341
- [31] LyondellBasell: Polybutene-1 PB 0300M. *LyondellBasell Polymers* [online]. 15.12.2012 [cit. 2014-12-04]. Dostupné z: [https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.product\\_grade.ProductGradeFileDisplay?id=27d684b40c337010VgnVCM100000646f3c14RCRD&type=iso](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.product_grade.ProductGradeFileDisplay?id=27d684b40c337010VgnVCM100000646f3c14RCRD&type=iso)
- [32] LyondellBasell: Polybutene-1 PB 0400M. *LyondellBasell Polymers* [online]. © 2008 [cit. 2014-12-06]. Dostupné z: [https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14\\_\\_\\_\\_&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_ws\\_MX&javax.portlet.prp\\_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341\\_viewID=single\\_product\\_grade&VCMContentID=d2f4701d240bb310VgnVCM1000004d41a8c0RCRD](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/template.PAGE/menuitem.f1ff80c98625adef62e408fde5548a0c/?VCMChannelID=2daf473032095110VgnVCM100000646f3c14____&javax.portlet.tpst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341&javax.portlet.pst=7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_ws_MX&javax.portlet.prp_7bc706488cd9f36418c3691026f6c341_viewID=single_product_grade&VCMContentID=d2f4701d240bb310VgnVCM1000004d41a8c0RCRD)
- [33] LyondellBasell: Polybutene-1 PB 8640M. *LyondellBasell Polymers* [online]. 3.9.2014 [cit. 2014-12-06]. Dostupné z: [https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.product\\_grade.ProductGradeFileDisplay?id=83f87eb671437010VgnVCM100000646f3c14RCRD&type=iso](https://polymers.lyondellbasell.com/portal/binary/com.vignette.vps.basell.product_grade.ProductGradeFileDisplay?id=83f87eb671437010VgnVCM100000646f3c14RCRD&type=iso)
- [34] Polybutene-1 : pipe extrusion guide; Bassell publication; provided by commercial representation, 2005
- [35] LÜ, Kangbo a Decai YANG. Stabilization of metastable phase II of isotactic polybutene-1 by coated carbon. *Polymer Bulletin* [online]. 2007, vol. 58, issue 4, s. 731-736 [cit. 2015-01-04]. ISSN 0170-0839. DOI: 10.1007/s00289-006-0705-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-006-0705-1>
- [36] SUZUKI, Hidematsu, Janusz GREBOWICZ a Bernhard WUNDERLICH. *Die Makromolekulare Chemie* [online]. vol. 186, issue 5, s. 1109-1119 [cit. 2015-02-08]. DOI: 10.1002/macp.1985.021860521. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1985.021860521>

- [37] NAKAFUKU, Chitoshi a Tsuyoshi MIYAKI. Effect of pressure on the melting and crystallization behaviour of isotactic polybutene-1. *Polymer* [online]. 1983, vol. 24, issue 2, s. 141-148 [cit. 2015-03-11]. DOI: 10.1016/0032-3861(83)90124-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386183901246>
- [38] POWERS, J., J. D. HOFFMAN, J. J. WEEKS a F. A. QUINN, JR. Crystallization Kinetics and Polymorphic Transformations in Polybutene-1. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and chemistry* [online]. 1965, 69A, č. 4 [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: [http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69A/jresv69An4p335\\_A1b.pdf](http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/69A/jresv69An4p335_A1b.pdf)
- [39] BELFIORE LA, SCHILLING FC, TONELLI AE, LOVINGER AJ, BOVEY FA. Magic angle spinning carbon-13 NMR spectroscopy of three crystalline forms of isotactic poly(1-butene). *Macromolecules* 1984, Vol. 17, pp. 2561-5

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK**

PB-1	Polybutén- 1
iPB-1	Isotaktický polybutén- 1
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
X	Kryštalinita [%]
$t_{0,5}$	Polčas fázového prechodu [h]
$T_m$	Teplota tavenia [°C]
$T_g$	Teplota sklovitého prechodu [°C]
$T_f$	Teplota tečenia [°C]
$T_c$	Teplota kryštalizácie [°C]
PVC	Polyvinylchlorid
$\Delta G$	Kryštalizačná voľná energia [J]
RTG	Rádioizotopový termoelektrický generátor
DSC	Diferenciálna skenovacia kalorimetria
MFI	Index toku taveniny
AAc	Isoamylacetát
$\text{CCl}_4$	Chlorid uhličité, Tetrachlormethan
KOH	Hydroxid draselný
$\text{P}_2\text{O}_5$	Oxid fosforečný
$\text{NaOH}$	Hydroxid sodný
HCl	Kyselina chlorovodíková, technicky kyselina soľná
$\text{HNO}_3$	Kyselina dusičná
$\text{CH}_3$	Etán
$\Theta$	Uhlová pozícia pík, Braggov uhol [°]

---

$\lambda$	Vlnová délka [ $\text{\AA}$ ]
n	Rad reflexie
$L_{110}$	Šírka kryštálu podľa Scherrerovej rovnice v pozícii cca $10^\circ$ [ $\text{\AA}$ ]
$L_{200}$	Šírka kryštálu podľa Scherrerovej rovnice v pozícii cca $12^\circ$ [ $\text{\AA}$ ]

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr. 1 Termomechanická krivka amorfného (A) a vysoko kryštalického polyméru (B) [4].....	13
Obr. 2 Schéma rozdelenie jednotlivých fáz v kryštalickom a amorfnom polyméry v závislosti na rastúcej teplote [4] .....	13
Obr. 3 Isotaktický izomér .....	14
Obr. 4 Syndiotaktický izomér .....	14
Obr. 5 Sieť reťazcov v amorfných polyméroch (d je vzdialenosť medzi uzlami ich reťazcov) a mikroskopicky zachytená morfológia PVC s doménami veľkosti cca 0,1 $\mu$ m [2].....	16
Obr. 6 Semikryštalický polymér [28] .....	17
Obr. 7 Charakter závislosti rýchlosti kryštalizácie polymérov na teplote [8] .....	18
Obr. 8 Kinetika kryštalizácie [10].....	20
Obr. 9 Mikrofotografie ukazujúce rast sférolitu polybuténu-1, ktorý kryštalizoval pri teplote 90,2 °C [38] .....	21
Obr. 10 Schéma rozdelenia intenzít odrazeného žiarenia na amorfný a kryštalický podiel a rozptyl vzduchu [25].....	25
Obr. 11 Braggova rovnica [24] .....	26
Obr. 12 Chemická štruktúra a štruktúrny vzorec iPBu-1 [19].....	31
Obr. 13 Odolnosť proti difundovaniu kyslíka [20].....	32
Obr. 14 Vzťahy jednotlivých fází isotaktického polybuténu-1 [12].....	34
Obr. 15 Závislosť rýchlosti transformácie fázy II – I u iPB-1 na okolitej teplote a tlaku [34].....	35
Obr. 16 RTG difraktogram fází I, II a III u isotaktického PB 1 .....	45
Obr. 17 RTG difraktogram fázy I a II u isotaktického PB 1 .....	46
Obr. 18 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ - polčas prechodu) u PB 0110M v xylén pary .....	50
Obr. 19 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v benzén pary.....	51
Obr. 20 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v toluén pary .....	52
Obr. 21 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v CCl <sub>4</sub> pary .....	53

Obr. 22 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v kyselina octová pary .....	54
Obr. 23 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v KOH pary .....	55
Obr. 24 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v acetón pary .....	56
Obr. 25 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M na vzduchu .....	57
Obr. 26 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v NaOH pary .....	58
Obr. 27 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v čpavok pary .....	59
Obr. 28 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v $P_2O_5$ prášok.....	60
Obr. 29 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v etanol pary .....	61
Obr. 30 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v HCl pary .....	62
Obr. 31 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M ponorené v $H_2O$ .....	63
Obr. 32 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v $HNO_3$ pary.....	64
Obr. 33 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0110M v $H_2O$ pary.....	65
Obr. 34 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v xylén pary .....	66
Obr. 35 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v acetón pary .....	67
Obr. 36 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M na vzduchu .....	68
Obr. 37 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0300M v $H_2O$ pary .....	69



Obr. 38 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M v acetón pary .....	70
Obr. 39 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M na vzduchu .....	71
Obr. 40 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 0400M v H <sub>2</sub> O pary.....	72
Obr. 41 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v xylén pary .....	73
Obr. 42 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v acetón pary .....	74
Obr. 43 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M na vzduchu .....	75
Obr. 44 Podiel kryštalickej, I a II fázy na čase ( $t_{0,5}$ -polčas prechodu) u PB 8640M v H <sub>2</sub> O pary.....	76

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. 1 Odolnosť polybuténu – 1 voči chemikáliám [16].....	28
Tab. 2 Vlastnosti izomérov Xylénu [17] .....	30
Tab. 3 Kryštalické štruktúry polybuténu – 1 [16].....	36
Tab. 4 Vlastnosti PB 0110M [30] .....	40
Tab. 5 Vlastnosti PB 0300M [31] .....	41
Tab. 6 Vlastnosti PB 0400M [32] .....	42
Tab. 7 Vlastnosti PB 8640M [33] .....	43
Tab. 8 Porovnanie materiálov podľa MFI [33].....	43
Tab. 9 Výsledky merania .....	48