

Teplotní odolnost vybraných polymerů

Aleš Mizera

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Aleš MIZERA

Studijní program: B 3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: Technologická zařízení

Téma práce: Teplotní odolnost vybraných polymerů

Zásady pro vypracování:

- 1.) Vypracujte rešerši na dané téma**
- 2.) Navrhněte zařízení pro porovnávání teplotní odolnosti vybraných polymerů**
- 3.) Ověřte funkčnost a proveďte experiment**
- 4.) Vyhodnoťte výsledky měření**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího bakalářské práce

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. června 2009**

Ve Zlíně dne 16. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem práce bylo zjistit teplotní odolnost neozářených a různě ozářených polymerů na základě termomechanických vlastností. Měření probíhala v horkovzdušné komoře a na vnikacím přístroji Ersa Digital 2000A Soldering Station. Získané výsledky byly porovnávány s termomechanickou analýzou. Na základě termomechanických vlastností se hojně využívá ozářených polymerů pro jejich specifické vlastnosti.

Klíčová slova: termomechanická analýza (TMA), polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyamid (PA), záření, síťování, termomechanické vlastnosti

ABSTRACT

Purpose of this work was to find out the thermostability of non-irradiated and variously irradiated polymers on the bases of thermomechanic properties. Measurements took place in heat-fan oven with the irruptive unit Ersa Digital 2000A Soldering Station. Obtained data were observed with thermomechanic analysis. On base of thermomechanic properties are irradiated polymers frequently used for their specific properties.

Keywords: Thermomechanic analysis (TMA), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyamide (PA), radiation, netting, thermomechanic properties

Poděkování patří panu doc.Ing. Miroslavu Maňasovi,Csc. za odbornou konzultaci k dané problematice. Dále bych poděkoval Ing. Zdeňku Holíkovi, Ing. Vladimíru Šumberovi, Ing. Jiřímu Šálkovi za pomoc při jednotlivých měřeních.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 TERMOANALYTICKÉ METODY	11
1.1 HISTORIE	12
1.2 KLASICKÁ TERMICKÁ ANALÝZA (TA).....	13
1.3 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (DTA).....	14
1.4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	15
1.5 TERMOGRAVIMETRIE (TG).....	16
1.6 TERMICKÁ DILATOMETRICKÁ ANALÝZA (TDA).....	17
1.7 ELEKTROTERMICKÁ ANALÝZA (ETA).....	17
1.8 EMANAČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA (ETA).....	17
1.9 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA (TMA).....	18
1.10 DYNAMICKO – MECHANICKÁ ANALÝZA (DMA).....	22
2 CHARAKTERIZACE POLYMERŮ	23
2.1 MODIFIKACE POLYMERŮ	24
2.1.1 Fyzikální modifikace.....	24
2.1.2 Mechanochemická modifikace.....	25
2.1.3 Chemická modifikace.....	26
2.1.3.1 Polymeranalogické přeměny.....	26
2.1.3.2 Síťování polymerů	28
2.2 VLIV RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ NA VLASTNOSTI POLYMERŮ	29
2.2.1 Síťování ionizačním zářením	29
2.2.2 Případy využití ionizačního záření.....	30
2.2.3 Zlepšení vlastností polymeru v důsledku ozáření	30
2.2.3.1 Ozářením může dojít k následujícím změnám vlastností.	31
2.3 POLYETYLEN (PE).....	32
2.3.1 Rozdělení polyethylenu	32
2.3.1.1 UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PE).....	32
2.3.1.2 HMWPE (High Molecular Weight PE).....	33
2.3.1.3 HDPE (High Density PE)	34
2.3.1.4 HDXLPE (High Density Cross-Linked PE)	35
2.3.1.5 PEX (Cross-Linked PE).....	35
2.3.1.6 MDPE (Medium Density PE).....	36
2.3.1.7 LDPE (Low Density PE).....	36
2.3.1.8 LLDPE (Linear Low Density PE).....	37
2.3.1.9 VLDPE (Very Low Density PE).....	37
2.3.2 Termická a termooxidační degradace polyethylenu.....	38
2.4 POLYPROPYLEN (PP).....	40
2.4.1 Vnitřní struktura polypropylenových řetězců.....	40

2.4.2	Vlastnosti polypropylenu	42
2.4.2.1	Mechanické vlastnostmi PP	42
2.4.2.2	Fyzikální vlastnosti	42
2.4.3	Použití polypropylenu	43
2.4.3.1	Ohebné/měkké obaly.....	43
2.4.3.2	Tvrdé obaly	43
2.4.3.3	Automobilový průmysl	44
2.4.3.4	Spotřební produkty.....	44
2.4.3.5	Vlákna	44
2.4.3.6	Průmyslové produkty	44
2.4.4	Termická a termooxidační degradace polypropylenu	44
2.5	POLYAMID	46
2.5.1	Rozdělení polyamidů.....	47
2.5.1.1	Polyamidy na bázi ω -aminokyselin a jejich laktanů	47
2.5.1.2	Polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů.....	48
2.5.2	Termická a termooxidační degradace polyamidu.....	49
II	PRAKTICKÁ ČÁST	52
3	POPIS PŘÍPRAVY A MĚŘENÍ VZORKŮ	53
3.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	53
3.2	NÁVRH A KONSTRUKCE PŘÍPRAVKU PRO UCHYCENÍ VZORKŮ V TEPELNÉ KOMOŘE	54
3.2.1	Popis přípravku	54
4	MĚŘENÍ TEPELNÉ ODOLNOSTI.....	56
4.1	LDPE	56
4.1.1	Termomechanická analýza	56
4.1.2	Měření v tepelné komoře.....	57
4.1.2.1	Horizontální měření průhybu	57
4.1.2.2	Vertikální měření zborcením	60
4.1.3	Vnikací zkouška	62
4.2	HDPE	63
4.2.1	Termomechanická analýza	63
4.2.2	Měření v tepelné komoře.....	64
4.2.2.1	Horizontální měření průhybu	64
4.2.2.2	Vertikální měření zborcením	67
4.2.3	Vnikací zkouška	70
4.3	PP	71
4.3.1	Měření v tepelné komoře.....	71
4.3.1.1	Horizontální měření průhybu	71
4.3.1.2	Vertikální měření zborcením	75
4.3.2	Vnikací zkouška	78
4.4	PA 6	80
4.4.1	Měření v tepelné komoře.....	80
4.4.1.1	Horizontální měření průhybu	80
4.4.1.2	Vertikální měření zborcením	83
4.4.2	Vnikací zkouška	84

4.5	PA6.6.....	85
4.5.1	Měření v tepelné komoře.....	85
4.5.1.1	Horizontální měření průhybu.....	85
4.5.2	Vnikací zkouška.....	87
ZÁVĚR		88
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		90
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		91
SEZNAM OBRÁZKŮ		92
SEZNAM TABULEK.....		94
SEZNAM PŘÍLOH.....		95

ÚVOD

Způsob jakým odolávají plasty vnějším vlivům je důležitým faktorem pro výrobu a využití plastů. Míru znehodnocení ovlivňuje chemické složení polymerů, jeho struktura, množství a složení plniv, příměsí a nečistot. Dále závisí na podmínkách a způsobu zpracování, na chemickém složení prostředí a na podmínkách jeho působení. Což ovlivňuje životnost plastových výrobků.

Polymerní materiály se využívají jako náhrada jiných materiálů. S výhodou je využíváme kvůli snadné dostupnosti, výrobě, nízké ceně, měrné hmotnosti a dobrým fyzikálním vlastnostem (izolační vlastnosti, odolnost proti korozi atd.).

Polymerních materiálů se v dnešní době hojně využívá ve všech odvětvích průmyslů. Důvodem je ekonomicko-technologický aspekt použití těchto materiálů, u nichž je kladen důraz na kladné vlastnosti, při zachování kvality výrobku. Rozhodujícím faktorem požití polymerů je cenová konkurenceschopnost.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMOANALYTICKÉ METODY

Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. Proto lze na základě změn průběhu zmíněných vlastností usuzovat na fázové přeměny probíhající v materiálu. Byla vyvinuta celá řada metod, které lze rozdělit do základních třech skupin:

a) metody studia krystalizace

b) metody studia fázových přeměn v tuhém stavu

c) další metody - např. metody studia rozkladných reakcí tuhých látek za vývinu plynné fáze, metody studia fázových přeměn pomocí studia difúze, atd.

Základním úkolem těchto metod je získat informace pro vypracování technologických postupů pro lití, ochlazování, tepelné zpracování, tváření a další výrobní procesy. Tyto postupy se mohou optimalizovat na základě rovnovážných diagramů či nerovnovážných diagramů (ARA, IRA, popouštěcí diagramy, kinetické diagramy eutektické krystalizace atd.). Vedle toho slouží uvedené metody studia fázových přeměn také pro stanovení některých fyzikálních vlastností, např. teplot tání čistých látek, stanovení Curierova bodu, teplot likvidu a solidu, koeficientu délkové teplotní roztažnosti, tepelné a elektrické vodivosti, pomáhají při studiu kinetiky a termodynamiky různých procesů a reakcí. Svě místo našly metody termické analýzy také při kontrole výroby a při ověřování jakosti výrobků. Podle povahy studovaného problému se metody termické analýzy často kombinují nebo doplňují měřeními jinými metodikami, např. mikrostrukturní a chemickou analýzou. Interpretace výsledků může být usnadněna a množství získaných poznatků podstatně rozšířeno využitím kombinace několika metod termické analýzy v jediném experimentu. [1]

1.1 Historie

K nejstarším termoanalytickým metodám patří diferenční termická analýza (DTA) a termogravimetrie (TG). V roce 1886 použil poprvé diferenční termickou analýzu Henry Luis Le Chatelier ke studiu kalcitu a později jílových materiálů. Měřila se rychlost ohřívání zkoumaného vzorku při jeho konstantním zahřívání. Dále se tato metoda využívala ke studiu mineralogie, metalurgie, organických a anorganických sloučenin. V roce 1891 metodu zdokonalil Sir William Chandler Roberts – Austen, když zavedl diferenční termoelektrický článek, kterým měřil rozdíl termoelektrického napětí mezi články umístěnými ve zkoumaném a standardním vzorku, který nepodléhá změnám.

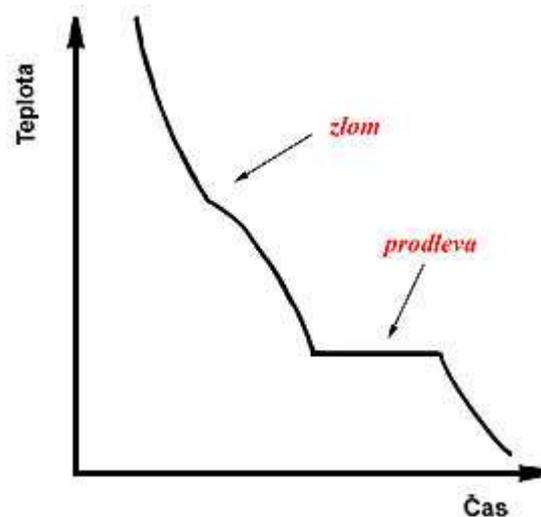
S termogravimetrií se setkáváme v roce 1893 a 1914 i když váhy tehdy používané nebyly nazývány termováhami. O rozvoj termogravimetrie u nás mají zásluhu Ivo Proks a Škramovský, který popsal vlastní konstrukci termovah v roce 1932. V Sovětském svazu se termická analýza rozšířila zásluhou Kurnakova, Rodeho a Gelda, v roce 1953 zde byla uspořádána první termografická konference. [2]

Experimentální technika a technologie termogravimetrie byla rozpracována pro polymerní látky B. Wunderlichem a I. Vyazovkinem. [3],[4]

Nejdříve se používaly přístroje s ručním nebo fotografickým záznamem křivek, dnes se využívá přímého záznamu v plně automatizovaných systémech.

1.2 Klasická termická analýza (TA)

Klasická termická analýza (TA) představuje nejstarší a nejjednodušší metodu používanou pro stanovení teploty tání a tuhnutí u čistých látek, resp. teplot likvidu a dalších charakteristických teplot u slitin či složitějších nekovových soustav. Je založena na registraci uvolňovaného nebo pohlcovaného tepla při fázové přeměně. Měří se teplota systému v závislosti na čase. Probíhající fázové přeměny se na křivkách závislosti $T = f(t)$ projevují typickými anomáliemi. V případě čisté látky, binárního eutektika, resp. peritektika se na křivce projeví izotermická prodleva, počátek a konec krystalizace tuhého roztoku se projeví zlomem, odpovídajícím změně rychlosti ochlazování resp. ohřevu, viz obr.1. [1]

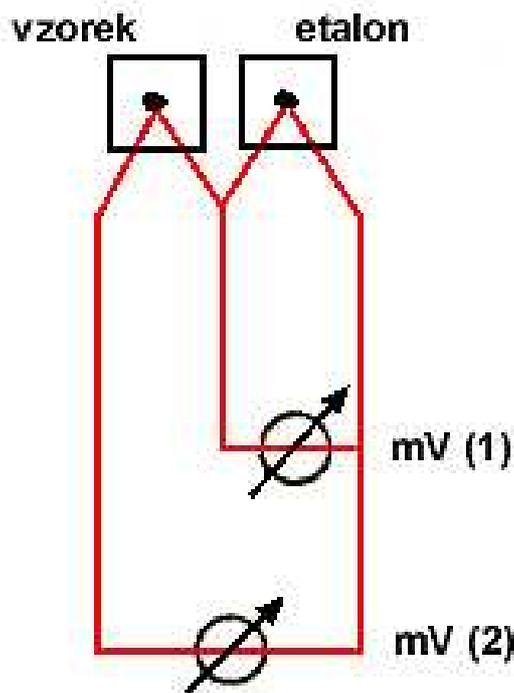


Obr.1: Typické anomálie na ochlazovací křivce [1]

Mnohem významnější a citlivější metodou však je diferenční termická analýza. [1]

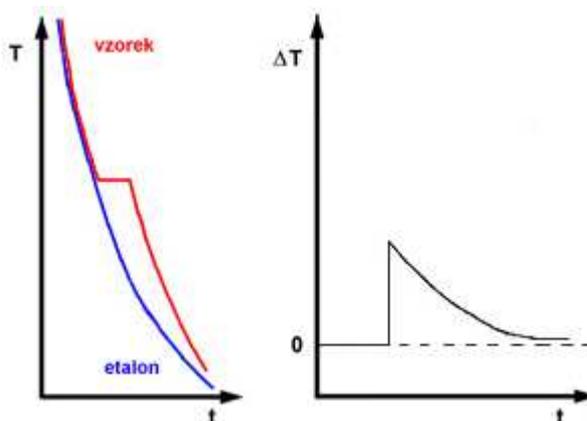
1.3 Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza (DTA) je založena na měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku a srovnávacího vzorku (etalonu). Základní požadavky kladené na referenční vzorek jsou: inertnost a stabilita (nesmí prodělavat fázovou přeměnu) v měřeném intervalu teplot, etalon a zkoumaný vzorek musí mít co nejpodobnější tepelnou kapacitu a tepelnou vodivost, případně stejnou velikost částic, jsou-li vzorky práškové. Jako etalony se nejčastěji používají Al_2O_3 , MgO a SiO_2 či některé čisté kovy. Rozdíly teplot se registrují současně s teplotou referenčního vzorku jako závislosti $DT = f(T)$, resp. $T = f(DT)$ nebo ve formě časové závislosti $DT = f(t)$. Schéma zapojení termočlánků u DTA je na obr.2. Termoelektrické napětí mV (1) je úměrné teplotě etalonu a napětí mV (2) je úměrné rozdílu teplot. [1]



Obr.2: Schéma zapojení termočlánků u DTA [1]

Obr.3 schematicky zachycuje křivky ochlazování etalonu, resp. vzorku a příslušnou časovou závislost rozdílu teplot těchto materiálů. [1]



Obr.3: Odvození průběhu křivek DTA [1]

Polohy extrémů na křivkách DTA (maxim nebo minim charakterizujících exoprocesy nebo endoprocesy), umožňují látku nebo aktivní součást vzorku identifikovat a množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla dovoluje činit kvantitativní závěry. Tato metoda je ve srovnání s klasickou termickou analýzou mnohem citlivější na probíhající fázové změny a lze ji použít i při studiu fázových přeměn v tuhém stavu. [1]

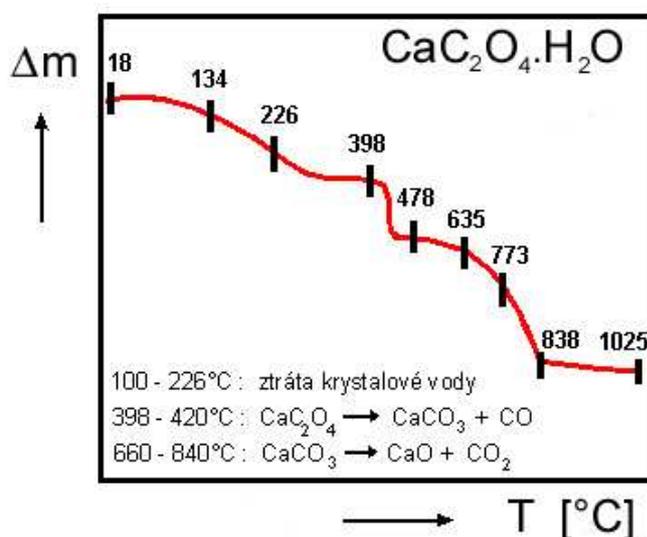
Moderní modifikaci této metody představuje **derivační diferenční termická analýza (DDTA)**. Její princip je shodný jako u předchozí metody, pouze se registruje časová derivace křivky DTA, tedy $d(DT)/dt = f(T)$ resp. $d(DT)/dt = f(t)$. Některé procesy, například rozkladné reakce neprobíhají při konstantních teplotách a křivky DTA jsou charakterizovány postupným odkláněním od základní nulové linie, což ztěžuje přesné změření plochy píků a kvantitativní vyhodnocení. Na křivkách DDTA jsou i malé změny zřetelnější ve srovnání se záznamem DTA. [1]

1.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) vychází z původního principu DTA (obrácená DTA, entalpická TA, diferenční snímací analýza, diferenční výkonová analýza). Neměří se však difference teplot DT , ale elektrická energie přídavného zdroje, potřebná k vyrovnání teplotních rozdílů mezi zahříváním vzorkem a referenční látkou, tedy k udržení izotermních podmínek. [1]

1.5 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie (TG) je metoda, která umožňuje sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti navážky vzorku buď při kontinuálním zvyšování teploty (dynamický způsob) nebo v izotermickém režimu (statický způsob). V prvním případě se sledují závislosti aktuální hmotnosti na teplotě nebo čase, tedy $m = m(T)$, resp. $m = m(t)$, tzv. termogravimetrické křivky. Příklad křivky ohřevu šřavelanu vápenatého je na obr.4. Z něj vyplývá možnost zjišťování teplot, resp. teplotních intervalů v nichž dochází k rozkladným reakcím. [1]



Obr.4: Termogram šřavelanu vápenatého[1]

Z velikosti hmotnostních změn Δm a příslušných teplotních intervalů lze opět soudit na složení, případně kvantitativní zastoupení určitých složek ve vzorku. V případě těsně následujících změn hmotnosti je výhodnější, analogicky jako u DTA, registrovat derivaci TG křivky, tedy $dm/dt = f(T)$, čili derivační termogravimetrickou křivku (DTG) a tím docílit lepšího rozlišení. Izotermická gravimetrie sleduje závislost hmotnosti v čase při konstantní teplotě a umožňuje tak přímo sledovat kinetiku různých pochodů a reakcí. Další informace o množství a vlastnostech plynných složek unikajících při rozkladu lze získat metodikou tzv. **frakční termogravimetrie**. Plynné složky se nechají selektivně zkondenzovat nebo absorbovat a zahříváný vzorek se váží spolu s kondenzačními a absorpčními nádobkami. Úbytek hmotnosti odpovídá jen nez kondenzovaným nebo neabsorbovaným součástí vzorku, jejichž množství lze po připojení dalšího zařízení určit jiným způsobem. [1]

1.6 Termická dilatometrická analýza (TDA)

Dilatometrie je metodou pomocí které se sledují některé fyzikální nebo i chemické procesy, probíhající v rovnoměrně vyhřívaném vzorku, které jsou spojené se změnou délkové či objemové roztažnosti. Teploty charakteristické pro různé efekty lze odečítat na termodilatometrických křivkách, reprezentovaných závislostmi $\Delta l/l = f(T)$, resp. $\Delta V/V = f(T)$. Stejně jako v předchozích případech je názornější využití derivační termodilatometrické křivky (DTD), představující derivaci termodilatometrické křivky. [1]

1.7 Elektrotermická analýza (ETA)

Elektrotermická analýza (ETA) je velmi důležitou metodou, použitelnou i při studiu krystalizace. Elektrotermická analýza je založena na sledování závislosti elektrické vodivosti (nebo elektrického odporu) vzorku na teplotě. Tuhá a kapalná fáze mají různou elektrickou vodivost. Proto také dochází ke změně elektrické vodivosti systému při jeho krystalizaci, protože se mění podíl tuhé a kapalné fáze. Tuto metodu lze však použít i pro sledování změn ve struktuře tuhých látek (zjemňování struktury očkovaním, modifikováním). Poslední uváděnou metodou je emanační termická analýza. [1]

1.8 Emanáční termická analýza (ETA)

Emanační termická analýza (ETA) je založena na měření množství inertního plynu uvolňovaného při zahřívání tuhých látek, značených těmito plyny (Rn, Ne, Kr, Ar, Xe). Jejich atomy slouží jako stopové indikátory, které ovšem s látkou nereagují. Uvolňování z matrice je řízeno převážně difúzí. Metoda umožňuje sledovat procesy nedoprovázené změnou hmotnosti nebo entalpie a tedy nezjistitelné metodami uvedenými v předchozím textu. [1]

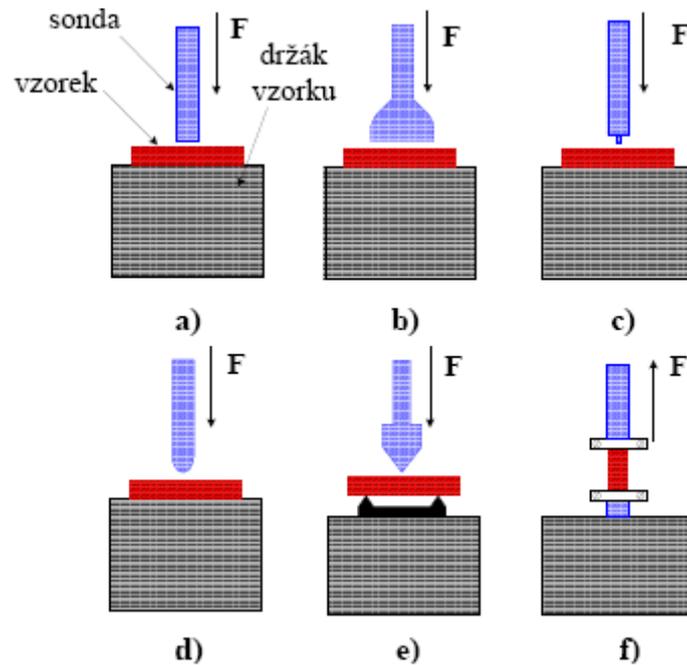
1.9 Termomechanická analýza (TMA)

TMA je metoda, při níž se měří deformace vzorku, který je zatížený neoscilující silou jako funkci teploty a látka je vystavována řízenému teplotnímu režimu. TMA může být zaměřována s dilatometrií nebo s dynamickou mechanickou analýzou, z důvodů s nesrovnalostmi v terminologii, protože se souběžně používá mnoho názvů pro různé módy měření a konstrukčních uspořádání. [5]

- Dilatometrie je považována za předchůdkyni termomechanické analýzy. Měří změny v rozměrech vzorku pouze při nulovém či nepatrném zatížení. Dilatometry mají jednodušší konstrukci než aparatury TMA.
- Dynamická mechanická analýza umožňuje měřit deformaci vzorku při oscilujícím mechanickém zatížení.

TMA měření probíhá při mechanickém zatížení vzorku, při kterém dochází k jeho deformaci jak rozměrů, tak i tvaru. Tyto efekty jsou výsledkem ztracené energie nebo energie akumulované. Ztracená energie vzniká při vzájemném pohybu molekul, je to tzv. viskózní odezva a energie akumulovaná vzniká, když na vzorek přestane působit vnější síla, je to tzv. elastická odezva. Výsledky TMA jsou kombinací rozpínavosti a visko-elastického chování vzorku, přičemž platí, že viskózní odezva je časově závislá a elastická odezva je časově nezávislá. TMA má několik druhů módů měření, které rozlišujeme a závisí na druhu použité měřicí sondy, které můžeme podle jejich tvaru a použití rozdělit na:

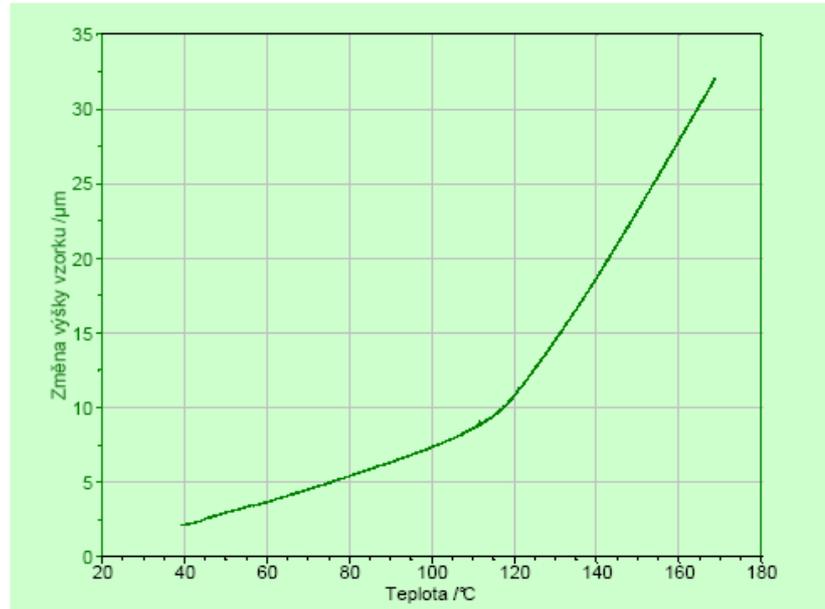
- expanzní,
- makroexpanzní (někdy označované jako dilatometrické),
- penetrační,
- sondy pro tříbodový ohyb,
- hemisférické,
- sondy tahové,
- sondy na měření vlastností vláken, atd. (viz. obr.5.).



Obr. 5: Příklady typů měřících sond pro TMA
a) expanzní, **b)** makroexpanzní, **c)** penetrační,
d) hemisferické, **e)** pro třibodový ohyb, **f)** tahové [5]

Volba vhodné sondy závisí především na tom, co od měření očekáváme, na povaze vzorku a na dalších faktorech. Podle použité metody měření lze analýzou naměřených dat zjistit tyto parametry:

- Koeficient tepelné roztažnosti v určitém teplotním intervalu
- Průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě
- Bod měknutí a tavení materiálu
- Viskozitu tuhých látek
- Objemovou relaxaci nekystalických materiálů (smrštění)
- Moduly pružnosti
- Změnu viskoelastických vlastností látek
- Změnu rozměru vzorku v závislosti na stupni dehydratace, bobtnání v rozpouštědle
- Zbytkové pnutí materiálu [5]



Obr. 6: TMA křivka tepelné roztažnosti sklolaminátu tloušťky 1,5 mm, (přitažlivá síla 0,01N, rychlost ohřevu 2°C/min, makroexpanzní sonda) [5]

Například hodnotu lineárního koeficientu tepelné roztažnosti můžeme přímo spočítat ze sklonu křivky v daném teplotním intervalu, pro který platí následující vztah:

$$\alpha_l = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (1)$$

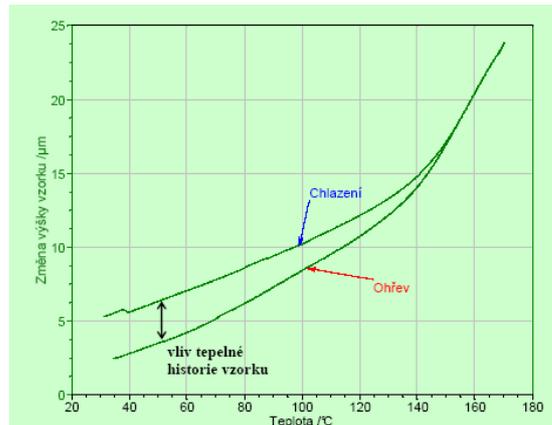
kde: α_l – lineární koeficient tepelné roztažnosti

L_0 – původní výška vzorku před měřením

$\Delta L/\Delta T$ – sklon termomechanické křivky

S pomocí TMA lze zaznamenat také teplotu skelného přechodu T_g , při které se amorfni a polykrystalické polymery transformují ze sklovitého do kaučkovitého stavu. Hodnota T_g závisí na experimentálních podmínkách a módu měření. Na obrázku č. 6 je TMA křivka tepelné roztažnosti sklolaminátu, zlom odpovídá výrazné změně lineárního koeficientu tepelné roztažnosti sledovaného materiálu. V některých případech se T_g lépe určuje z první derivace křivky TMA. Pokud bychom zkoumaný vzorek zahřívali vícekrát, zjistíme, že hodnota T_g určená při prvním ohřevu vzorku (z první termomechanické expanzní křivky) může být výrazně odlišná od teploty T_g určené při dalším ohřevu. Efekt posunu teploty T_g je způsoben její závislostí na teplotní historii vzorku a je důležitý hlavně u polymerních materiálů. Rozdíl mezi prvním a druhým ohřevem nám může poskytnout informace o tepelné historii vzorku. Jako příklad je uveden průběh roztažnosti vytvrzené epoxidové pryskyřice, která byla vystavena tepelnému stárnutí (obr. 7). Pryskyřice byla při stárnutí udržována ve sklovitém stavu, což znamená, že nebylo dosaženo teploty skelného

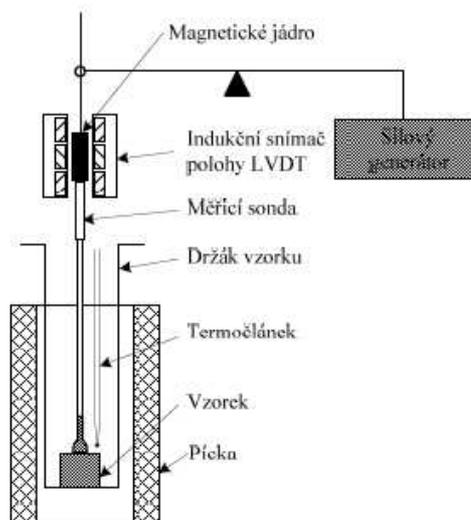
přechodu. Stárnutí pryskyřice se v tomto případě projevilo smrštěním vzorku. Pokud v průběhu analýzy dosáhneme teploty T_g , dojde k náhlému uvolnění vnitřního pnutí a vzorek se roztáhne. Při následném pomalém chlazení již odpovídá průběh termomechanické křivky stavu před teplotním stárnutím a rozdíl mezi těmito průběhy lze jednoduše kvantifikovat a posuzovat jako vliv stárnutí [5].



Obr. 7: Vliv tepelného namáhání epoxidové pryskyřice na průběh její expanzní křivky [5]

Přístrojové vybavení

Jádrem aparatury pro termomechanickou analýzu (obr. 8) je indukční snímač polohy vzorku **LVDT** (*Linear Variable Differential Transformer*). Na feromagnetické jádro LVDT může být jednoduše připojena jakákoli z měřících sond. Konec sondy dosedá na vzorek, který je umístěn na držáku vzorku. Měřící sondy a držák vzorku jsou nejčastěji vyrobeny z křemenného skla. V těsné blízkosti vzorku se také nachází termočlánek. V průběhu měření je vzorek (spolu s držákem a koncem sondy) umístěn uvnitř pece a jeho výška je kontinuálně vyhodnocována. [5]



Obr. 8: Uspořádání aparatury TMA [5]

1.10 Dynamicko – mechanická analýza (DMA)

DMA je podobná TMA v tom, že je měřeno zvětšení či zmenšení vzorku jako funkce teploty při použitím oscilujícím zatížení. DMA metoda je schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu a je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E'').

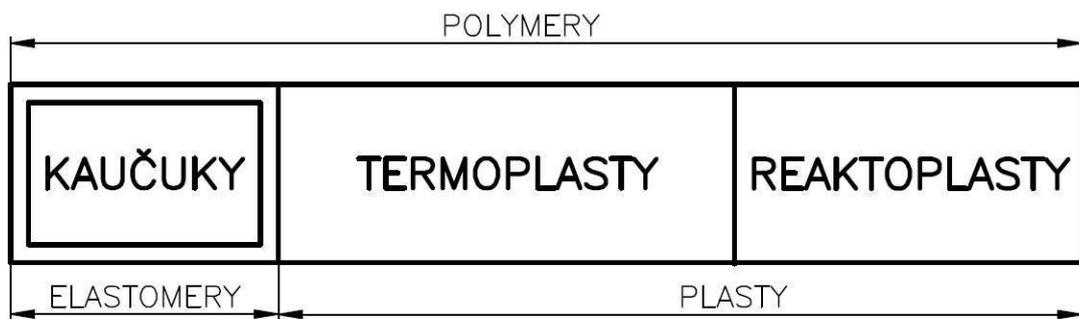
Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu, což je vratná složka a viskozitu, což je ztrátová nebo-li disipační energie a to je základní princip DMA. [6]

Přístrojové vybavení

Základem DMA přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostatickém prostředí, které umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od -150 do 500 °C. Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek. [6]

2 CHARAKTERICACE POLYMERŮ

Polymery jsou chemické látky neobvyklé šíře vlastností, obsahující ve svých obrovských molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. Dělíme je na elastomery a plasty, jak je znázorněno na obr.9.



Obr.9: Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty

Elastomer je vysoce elastický polymer, který můžeme za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná. Do této skupiny převážně patří kaučuky, z nichž se vyrábí pryž. [7]

Plasty jsou polymery za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu vratná, nazýváme je termoplasty. Pokud jde o změnu nevratnou hovoříme o reaktoplastech u nichž proběhla chemická reakce. [7]

2.1 Modifikace polymerů

Modifikace polymerů je velmi široký pojem, který zahrnuje velký počet způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerů. Jedná se o záměrnou přeměnu polymerů prováděnou za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. K získání modifikovaných polymerů se používá těchto základních způsobů:

- fyzikální modifikace mechanickým smíšením dvou nebo více polymerů,
- mechanochemické modifikace, při níž mechanickou cestou, např. intenzivním hnětením, za podmínek a přítomnosti látek usnadňujících destrukci, vzniknou reaktivní úseky polymerních řetězců, které se buď navzájem propojí nebo zreagují s přítomným monomermem schopným polymerace,
- chemické modifikace na základě chemických reakcí účinných látek s reaktivními skupinami polymerních řetězců. [7]

2.1.1 Fyzikální modifikace

Tento nejjednodušší způsob nabývá stále širšího uplatnění. Mechanickým smíšením dvou nebo více polymerů se mnohdy získají směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Tak je tomu např. u houževnatého polyvinylchloridu připraveného smíšením polyvinylchloridu s butadienakrilonitrilovým kaučukem nebo kaučukovitým chlorovaným polyetylenem. V případě houževnatého polystyrenu se velmi často jako modifikující složky používá butadienstyrenového kaučuku. Přídavkem polyvinylchloridu k butadienakrylonitrilovému kaučuku se zvýší odolnost pryže vyrobené z této směsi vůči ozonu. Přídavek polyvinylchloridu k chloroprenovému kaučuku zase zlevní výslednou pryž při zachování její odolnosti. [7]

2.1.2 Mechanochemická modifikace

K mechanochemické modifikaci polymerů dochází reakcí aktivních částic, které vznikají při mechanické destrukci makromolekulárních řetězců. Používá se při ní v podstatě dvou základních metod:

- mechanické degradace směsi polymerů a
- mechanické degradace polymeru v přítomnosti monomeru. [7]

V prvním případě vznikají modifikované polymery kombinací makroradikálů, eventuálně reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci. Ve druhém případě vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru. V obou případech probíhá současně řada reakcí, které vedou mimo jiné ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů, lišících se strukturou a délkou bloků. Výsledný produkt není ze strukturního hlediska ani zdaleka jednotný a jednoznačně definovatelný. Obvykle je pro tento druh kopolymeru, obsahujícího různé zastoupení uvedených struktur kopolymeru, obsahujícího různé zastoupení uvedených struktur spolu s homopolymery, používán název interpolymer.

K mechanochemické modifikaci polymerů patří tzv. plastikace kaučuků, což je hnětení na dvouválcích, hnětacích strojích za přítomnosti tzv. plastikačních činidel a při zvýšené teplotě, nebo ve speciálních vytlačovacích strojích. Touto operací se příliš velké kaučukové makromolekuly štěpí na poněkud menší tím, že makroradikály vzniklé intenzivním hnětením se zakončí vzdušným kyslíkem nebo radikály vzniklými z plastikačních činidel. Tím klesne střední molekulová hmotnost kaučuku, čímž se uvede do snáze zpracovatelného stavu. [7]

2.1.3 Chemická modifikace

Chemickou modifikací polymerů rozumíme úmyslnou přeměnu chemické struktury působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců (střední molekulové hmotnosti) lze chemické reakce polymerů rozdělit na:

- reakce probíhající prakticky za zachování střední molekulové hmotnosti polymeru, které nazýváme polymeranalogické přeměny a
- reakce vedoucí ke změnám střední molekulové hmotnosti polymeru, k nimž patří reakce probíhající při mechanochemické modifikaci a reakce probíhající při síťování polymerů. [7]

2.1.3.1 Polymeranalogické přeměny

Polymeranalogickým přeměnám lze úspěšně podrobit makromolekulární látky se stabilními hlavními řetězci, nejlépe čistě uhlíkatými. Z tohoto důvodu jsou pro ně vhodné především vinylové a akrylové polymery. [7]

Polymeranalogické přeměny probíhají nejlépe v roztoku nebo alespoň nabotnalém polymeru, rozpouštědlo umožňuje totiž snadnější vzájemný styk reagujících látek. U nerozpustných a nebotnajících polymerů usnadňuje reakci jejich rozmělnění na malé částičky. V takovém případě je pochopitelně důležitý stupeň rozmělnění, charakter povrchu částic, množství a charakter pórů v částici polymeru. Aby nedocházelo k rozrušování makromolekulárních řetězců oxidačním štěpením, je lépe provádět tyto reakce v dusíkové atmosféře.

Typickým příkladem polymeranalogických přeměn je příprava polyvinylalkoholu z polyvinylacetátu účinkem metylalkoholu za katalýzy methanolátem sodným. Polyvinylalkohol reaguje zase v přítomnosti kyselých katalyzátorů s aldehydy za vzniku polyvinylacetátů. V mnoha případech se však polyvinylacetáty připravují přímo reakcí alkoholického roztoku polyvinylacetátu s aldehydem v přítomnosti alkálií. [7]

Při hydrolyze polyakrylonitrilu v přítomnosti alkoholu vznikají estery kyseliny polyakrylové. Podrobí-li se polyakrylonitrilová vlákna dlouhodobému tepelnému účinku, nebo zahřeje-li se polyakrylonitril v přítomnosti iontových katalyzátorů, vznikají konjugované

dvojnásobné vazby, které dávají makromolekulárnímu řetězci vynikající stabilitu proti dalšímu rozkladu. Takto modifikovaný polymer se objevil poprvé pod názvem Black-Orlon jako vlákno s výbornou tepelnou odolností. [7]

Zavedení dalších, nových substituentů do polymeru mění jeho původní vlastnosti. Jako modifikační reakce tohoto druhu můžeme uvést halogenaci, halogensulfonaci, hydrogenující, nitraci, sulfonaci, chlormethylaci atd. Technického významu však dosáhly pouze některé z nich. [7]

Chlorace polyethylenu je jednou z nejpoužívanějších. Je možno ji provádět v roztoku nebo v suspenzi. Produkty se poněkud liší, především obsahem krystalického podílu. Na vlastnosti má pochopitelně významný vliv stupeň chlorace. Se vzrůstajícím obsahem chloru se polyethylen stává kaučukovitým, při větším obsahu chloru než 40 % však opět tuhne. [7]

Technického významu dosáhla i chlorace polvinylchloridu, jejíž produkty jsou výborně rozpustné v acetonu a používá se jich k přípravě lepidel pro polvinylchlorid a kov, tavných lepidel, jako ochranných kyselinovzdorných nátěrů na kovy a v neposlední řadě jako vláken zvaných Pe-Ce nebo Chlorin, z nichž se zhotovují technické kyselinovzdorné tkaniny. [7]

Z halogenačních reakcí polymerů stojí ještě za zmínku fluorace polyethylenu. Polymery s vysokým obsahem fluoru, kolem 70 % až 75 %, se chovají podobně jako polytetrafluorethylen. Mají výbornou chemickou a tepelnou odolnost a dobré elektroizolační vlastnosti.

Chlorsulfonací polyethylenu byl získán nový syntetický kaučuk. Vyrábí se uváděním chloru a oxidu siřičitého do vroucího roztoku polyethylenu v tetrachlormethanu, obsahujícího iniciátor radikálových reakcí, např. azo-bis (izobutyronitril). [7]

2.1.3.2 Sít'ování polymerů

Příkladem chemických přeměn polystyrenu jsme se dostali k sít'ování polymerů. Pod tímto pojmem rozumíme vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k ohromné délce makromolekulárních řetězců stačí přídavek zcela malého množství sít'ovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně; makromolekula sesít'ovaného polymeru má, jak již bylo uvedeno, rozměry příslušného předmětu (výrobku). [7]

Sesít'ováním ztrácejí polymery rozpustnost (v rozpouštědlech pouze bobtnají, tj. zvětšují svůj objem), tavitelnost a termoplasticitu a naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot, někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. Čím hustěji je polymer sesít'ován, tím obtížněji do něj vnikají nízkomolekulární látky, tím více klesá jeho bobtnavost a navlhavost.

Ke vzniku prostorové sítě polymeru může dojít různými způsoby, zejména:

- polykondenzací nebo polyadící tří a více funkčních monomerů,
- kopolymerací monomerů, z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než 2,
- zabudováním příčných vazeb mezi lineární makromolekulární řetězce,
- vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami.

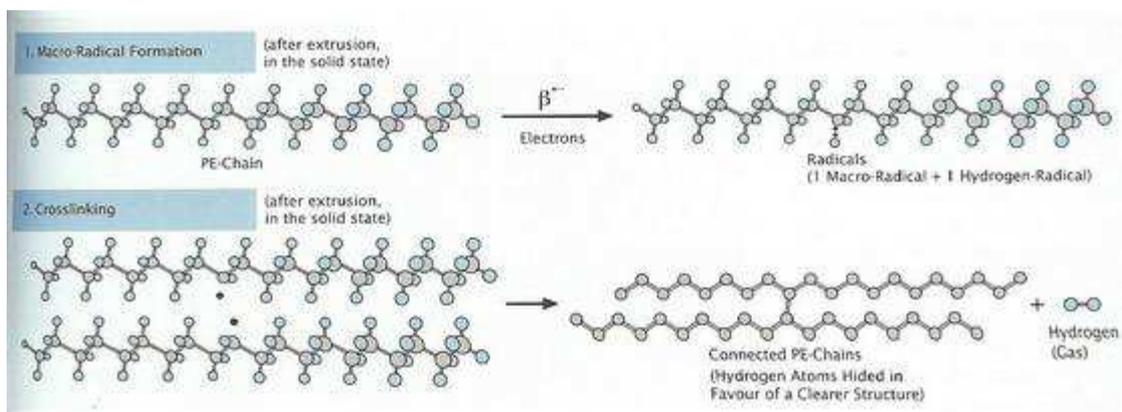
Nejtypičtějším příkladem sít'ovací reakce je vulkanizace kaučuků, která také představuje historicky nejstarší chemickou modifikaci polymeru. [7]

2.2 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů

Stále náročnější požadavky různých odvětví průmyslu na lepší vlastnosti plastových dílů nemusí nutně vést k aplikaci drahých vysoce odolných konstrukčních termoplastů. Levnější a jednodušší řešení nabízí prostřednictvím svého českého zástupce firma BGS Beta-Gamma- Service, německý specialista na zušlechťování vlastností plastů radiačním síťováním polymerních materiálů. Aby levnější masové nebo konstrukční plasty vydržely větší zatížení, přivedeme molekuly ke vzájemnému chemickému propojení a propůjčíme jim mechanické, tepelné a chemické vlastnosti vysoce odolných konstrukčních termoplastů. Tento postup, toto síťování, můžeme precizně řídit beta nebo gamma zářením. Energie ze záření je materiálem absorbována a vznikají radikály, které spolu reagují a při následné chemické reakci vytváří očekávanou vazbu. [8]

2.2.1 Síťování ionizačním zářením

U tohoto síťování je základní předpoklad, že materiál při působení ionizačního záření převážně síťuje a ne degraduje. Jedná se o fyzikální metodu a není většinou potřeba používat chemické přísady (například u PP se používá síťovací činidlo TAIC). Hlavním předpokladem je přítomnost tří a více funkčních monomerů. Interakcí záření s polymerem vznikají polymerní radikály (rozpad vazeb C-H), ty pomocí rekombinace v řetězci vytvoří síť a to spojením dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C. Síťování provádíme nejčastěji beta (Obr. 10) nebo gama zářením. [8]



Obr. 10: Síťování PE elektronovým zářením [8]

Pomocí ozáření se termoplasty přetransformovávají v materiály, které mají v určitých teplotních oblastech vlastnosti elastomerů. U elastomerů, nebo částečně sesíťovaných systémů, mají, díky ozáření, dostatečný počet síťovaných míst. Při radičním síťování není potřebná zvýšená teplota při procesu. Síťování se vždy provádí až po procesu zpracování.

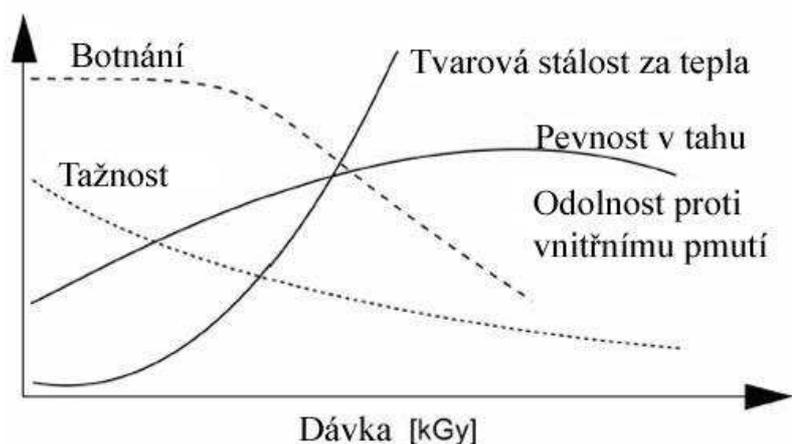
2.2.2 Případy využití ionizačního záření

Tab. 1: Vybrané, komerčně využitelné aplikace [8]

Produkt	Využití	Zlepšení/ výhody	Proces	Druh ozařování
PE pěna	Automobilové vnitřní díly	Omezení creepu, ovládnání velikostí buněk	Síťování	β
Léčiva	Nemocnice	Vyloučení zbytkových toxických látek	Sterilizace	γ
Lepidla	Citlivé lepicí pás-ky na tlak	Pevnost vazby, energetické úspory	Polymerizace	β
Izolace kabelů	Vysokonapětový kabel	Rezistence proti žáru a rozpouštědlům	Síťování	β, γ
Stahovací páska	Izolace	Teplotní odolnost, zpomaluje hoření	Síťování	β
Guma	Automobilové pneumatiky	Snižování nákladů	Částečná vulkanizace	β
Nátěry	Dřevotřísková deska	Povrchová úprava, odolnost proti okolí	Polymerizace	β
Degradovaný Teflon	Sprejová maziva	Ekonomická recyklace odpadů teflonu	Štěpení	β
Skleněné láhve	Nápoje	Obarvení	Polymerace	γ

2.2.3 Zlepšení vlastností polymeru v důsledku ozáření

Na obr. 11 jsou uvedeny změny charakteristických vlastností v důsledku ozáření. [8]



Obr. 11: Charakteristika vlastností v závislosti na dávce ozáření [8]

2.2.3.1 Ozářením může dojít k následujícím změnám vlastností.

Mechanické vlastností u termoplastů:

- nárůst modulu
- zvýšení pevnosti (zejména z dlouhodobého hlediska)
- pokles poměrného prodloužení při přetržení (tažnosti)
- redukce studeného tečení – (creepu)
- nárůst tvrdosti (Shore)
- zlepšení odolnosti proti otěru
- zlepšení pevnosti v tahu
- zlepšení povrchové pevnosti vůči otiskům a nespojitosti vstříkovaných dílů
- zlepšení odolnosti proti vnitřnímu pnutí a redukce přenosu a růstu
- zlepšení zotavení materiálu „memory effect“ [8]

Tepelných vlastností:

- zvýšení tvarové stálosti za tepla
- zlepšení odolnosti proti hoření [8]

Chemické vlastností:

- výrazné zlepšení odolnosti proti chemikáliím
- redukce rozpustnosti
- zlepšení odolnosti proti botnání [8]

2.3 Polyetylen (PE)

Je to nejsnáze a tudíž i nejlevněji dostupný polymer z ropy. Monomerní etylen patří k málo reaktivním monomerům, jeho radikálová polymerace byla zvládnuta v Anglii v době 2. světové války použitím extrémně vysokých tlaků (nad 150MPa), jeho katalytickou nízkotlakou polymeraci objevil Ziegler v roce 1952.[9]

Vlastnosti polyetyleny jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity.

2.3.1 Rozdělení polyetyleny

PE klasifikujeme do několika kategorií, které se liší hlavně z hlediska molekulové hmotnosti, stupně rozvětvení řetězců a měrné hmotnosti, což se odráží v jejich fyzikálně-mechanických vlastnostech. [10]

2.3.1.1 UHMWPE (*Ultra High Molecular Weight PE*)

PE s ultra vysokou molekulovou hmotností.

Tento polymer má extrémně dlouhé polymerní řetězce s molekulovou hmotností obvykle mezi $(3,1 - 5,7) \cdot 10^6$. Vysoká molekulová hmotnost řetězců a jejich nízké rozvětvení umožňuje velmi dobré ukládání řetězců do krystalických struktur. Výsledkem je velmi pevný a houževnatý materiál s nejvyšší rázovou houževnatostí mezi termoplasty. UHMWPE výborně odolává korozivním chemikáliím s výjimkou oxidačních kyselin. Má extrémně nízkou navlhavost, velmi nízký koeficient tření, je samomazný a vysoko odolný vůči abrazi (až 10 násobek odolnosti oproti uhlíkové oceli). [10]

Vlastnosti:

Hustota	934 – 980kg/m ³
Krystalinita	>90%
Absorpce vody	0,01%

Mechanické vlastnosti:

Youngův modul pružnosti	0,7GPa
Modul pružnosti v ohybu	0,75MPa
Pevnost v tahu	35 – 40MPa
Mez kluzu	18 – 29MPa
Tažnost	300 – 850%
Prodloužení na mezi kluzu	25%
Tvrдост (Rockwell R)	50
Lomová houževnatost	1,4 – 1,7Mpa.m ^{1/2}

Fyzikální vlastnosti:

Maximální použitelná teplota	155°C
Tepelná vodivost	0,403 – 0,435W/m.K
Měrné teplo	1,8 – 1,88kJ/kg.K
Teplotní součinitel roztažnosti	125 – 200.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Hořlavost UL94	HB
Kyslíkový index	17%
Elektrický odpor	10 ¹⁸ Ω
Průrazné napětí	28MV/m
Dielektrická konstanta	2,3
Disipační faktor	0,0002

Výhody: vynikající pevnost, houževnatost a odolnost vůči abrazi a chemikáliím

Nevýhody: není možné zpracování UHMWPE v tavenině (tepelný rozklad nastává dřív než by se polymer roztavil)

Aplikace: Vlákna a textilie (rybářské sítě, neprůstřelné vesty), ložiska, ozubené kola a převody, umělé klouby, pohyblivé části spřádacích a tkacích strojů. [10]

2.3.1.2 HMWPE (*High Molecular Weight PE*)

PE s vysokou molekulovou hmotností. [10]

2.3.1.3 HDPE (High Density PE)

PE s vysokou měrnou hmotností (vysokohustotní PE).

HDPE je definovaný minimální měrnou hmotností 941kg/m^3 . HDPE je charakteristický velmi nízkým obsahem rozvětvení polymerních řetězců, což je dosahováno použitím speciálních (např. Ziegler-Natta) katalyzátorů. Polymerace probíhá dostatečně rychle už při teplotě 100°C a měrném tlaku. Proto se produkt označuje taky jako nízkotlaký PE. Nízký obsah rozvětvení polymerních řetězců umožňuje intenzivní působení intermolekulových sil podél řetězců, což má za následek lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti např. v porovnání s LDPE. Vzniká však příliš tvrdý a těžko zpracovatelný polymer, ze kterého se dá vyrobit vlákno, které je 10 krát pevnější než ocel. Lépe zpracovatelný HDPE se získá polymerací etylenu s přídavkem cca 4% 1-butenu, což způsobí, že polymerní řetězce obsahují víc krátkých bočních řetězců, čímž tvrdost výsledného produktu klesá a zlevňuje se zpracovatelnost. [10]

Vlastnosti:

Hustota	956kg/m^3
Krystalinita	75%

Mechanické vlastnosti:

Youngův modul pružnosti	0,911GPa
Modul pružnosti v ohybu	1,1MPa
Pevnost v tahu	20MPa
Mez kluzu	25MPa
Tažnost	380%
Prodloužení na mezi kluzu	10%
Lomová houževnatost IZOD	$1,9\text{kJ/cm}^2$

Fyzikální vlastnosti:

Teplota tavení	130°C
Maximální použitelná teplota	85°C
Teplota zpracování	210°C
Tepelná vodivost	$0,4\text{W/m.K}$
Měrné teplo	$1,8 - 1,88\text{kJ/kg.K}$

Teplota skelného přechodu	-125 až -30°C
Teplotní součinitel roztažnosti	$150 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Hořlavost UL94	HB
Kyslíkový index	19%
Elektrický odpor	$10^{15} \Omega$
Průrazné napětí	48MV/m
Dielektrická konstanta	2
Disipační faktor	0,0002

Aplikace: HDPE se používá hlavně v oblasti produkce obalových materiálů (plastové tašky), kontejnery, potrubí na kanalizace, láhve na čisticí prostředky, šampóny, aviváže, tekuté mýdla, destilovanou vodu. [10]

2.3.1.4 HDXLPE (*High Density Cross-Linked PE*)

Síťovaný PE s vysokou měrnou hmotností (vysokohustotní síťovaný PE) [10]

2.3.1.5 PEX (*Cross-Linked PE*)

Síťovaný PE

PEX se ve většině případů připravuje z HDPE. V PEX jsou jednotlivé řetězce PE pospojovány do polymerní sítě vhodnými síťovacími systémy, čímž se mění původní termoplastický PE na elastomer. Požadovaný stupeň zesíťování je mezi 65 – 89%. Síťováním se zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti původního PE. PEX si zachovává mechanickou pevnost až do teploty 120 - 150°C přičemž tendence k toku pod napětím je redukována. PEX také lépe odolává organickým rozpouštědlům. Zlepšuje se také rázová houževnatost, pevnost v tahu a odolnost vůči křehkému lomu při nízkých teplotách. [10]

Aplikace: PEX se využívá hlavně na produkci potrubí pro různé účely, převážně však pro konstrukci rozvodů studené a teplé vody. Typické je použití při konstrukci podlahového vytápění obytných místností. V současné době začínají potrubí PEX konkurovat PVC a dokonce i měděným rozvodům vody. Náklady na konstrukci rozvodů jsou přinejmenším o 20% nižší v porovnání s původně používanými materiály (PVC), montáž je jednodušší. Očekávaná životnost potrubí PEX v těchto aplikacích se odhaduje na 50 – 200 roků. Zajímavá je aplikace PEX potrubí pro rozvod zemního plynu. PEX potrubí se také s úspěchem používá při rozvodech kapalin a kalu v oblasti ropného průmyslu, hlavně při těžbě ropy

z mořského dna, kde PEX je výhodný vzhledem na svojí bezkonkurenční odolnost vůči mořské vodě a odolnost vůči otěru. [10]

2.3.1.6 MDPE (*Medium Density PE*)

PE se střední měrnou hmotností (středně hustotní PE) [10]

2.3.1.7 LDPE (*Low Density PE*)

PE s nízkou měrnou hmotností (nízkohustotní PE)

LDPE je nejstarším a nejdéle vyráběným druhem polyetyleny. Používá se především na výrobu fólií. Vyrábí se radikálovou polymerací při teplotě asi 200°C a vysokém tlaku 100 – 260MPa. Bývá označován jako vysokotlaký PE. Má relativně nižší měrnou hmotnost (pod 941kg/m³), neboť vnitřní struktura, boční řetězce, nedovoluje kompaktní uspořádání makromolekul. [10]

Vlastnosti:

Hustota	910 - 940kg/m ³
Absorpce vody	0,01 – 1,5%

Mechanické vlastnosti:

Youngův modul pružnosti	0,14 – 0,35GPa
Modul pružnosti v ohybu	0,12 – 0,76GPa
Pevnost v tahu	7 - 25MPa
Mez kluzu	7,7 - 24MPa
Tažnost	50 - 650%
Prodloužení na mezi kluzu	13 - 17%
Tvrdość (Rockwell R)	60
Lomová houževnatost IZOD	2,4 - 6,9kJ/cm ²

Fyzikální vlastnosti:

Teplota tavení	107 - 115°C
Maximální použitelná teplota	40 - 70°C
Teplota zpracování	200 - 213°C
Tepelná vodivost	0,3W/m.K
Měrné teplo	2,2kJ/kg.K

Teplotní součinitel roztažnosti	$30 - 230 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Hořlavost UL94	HB
Kyslíkový index	17 - 18%
Elektrický odpor	$10^{15} - 10^{16} \Omega$
Průrazné napětí	48MV/m
Dielektrická konstanta	2 – 2,6
Disipační faktor	0,0002 – 0,003

Aplikace: LDPE se používá hlavně na výrobu pytlů – tašek; obaly na prací prášky, umělá hnojiva, zeminu, kompost; láhve na čisticí prostředky, šampóny, aviváže; obalový materiál pro velkoobjemové materiály např. stavebnictví. [10]

2.3.1.8 LLDPE (*Linear Low Density PE*)

Lineární PE s nízkou měrnou hmotností (lineární nízkohustotní PE)

Zvýší-li se přídavek 1-butenu v etylénu na 6 až 8%, polymerací vzniká LLDPE, který už má dostatek vedlejších řetězců na zabránění blízkého uspořádání molekul a omezení tvorby krystalů. LLDPE má stejnou hustotu a podobné vlastnosti jako LDPE. Má však o něco větší mechanickou pevnost a dá se vyrábět na stejném zařízení jako HDPE, teda levněji. Velké množství LLDPE se používá na produkci tzv. strečových fólií. [10]

2.3.1.9 VLDPE (*Very Low Density PE*)

PE s velmi nízkou měrnou hmotností.

VLDPE je definovaný měrnou hmotností v rozmezí 880 - 915 kg/m³. Je to v podstatě lineární PE s vysokým počtem krátkých bočních řetězců. Obvykle je připravovaný kopolymerací etylenu s krátkými alfa-olefiny (např. 1-buten, 1-hexen a 1-okten) za přítomnosti metaloxidových katalyzátorů. [10]

Aplikace: VLDPE se používá hlavně při výrobě hadic a potrubí, obalů na balení mrazených potravin, sáčků na led, strečových fólií apod. VLDPE se také používá jako příměs do polymerních kompozic na zlepšení rázuvzdornosti polymerních směsí. [10]

2.3.2 Termická a termooxidační degradace polyetyleny

Polyetylen poměrně dobře odolává tepelné degradaci. V nepřítomnosti kyslíku se začíná rozkládat za teplot nad 290°C a teprve asi při 350°C je rozklad progresivní. Při tepelné degradaci polyetyleny nevzniká monomer, ale dochází k poklesu relativní molekulové hmotnosti provázenému vznikem kapalných a plynných produktů tvořených nasycenými uhlovodíky (tab. 2). Mechanismus tepelné degradace polyetyleny je řetězový. Řetězce se štěpí v místě nejslabší vazby, tj. v místě rozvětvení, v místě vzniku oxidační struktury apod. Aktivační energie tepelné degradace polyetyleny se pohybuje v rozmezí od 251 kJ.mol⁻¹ do 293 kJ.mol⁻¹. [11]

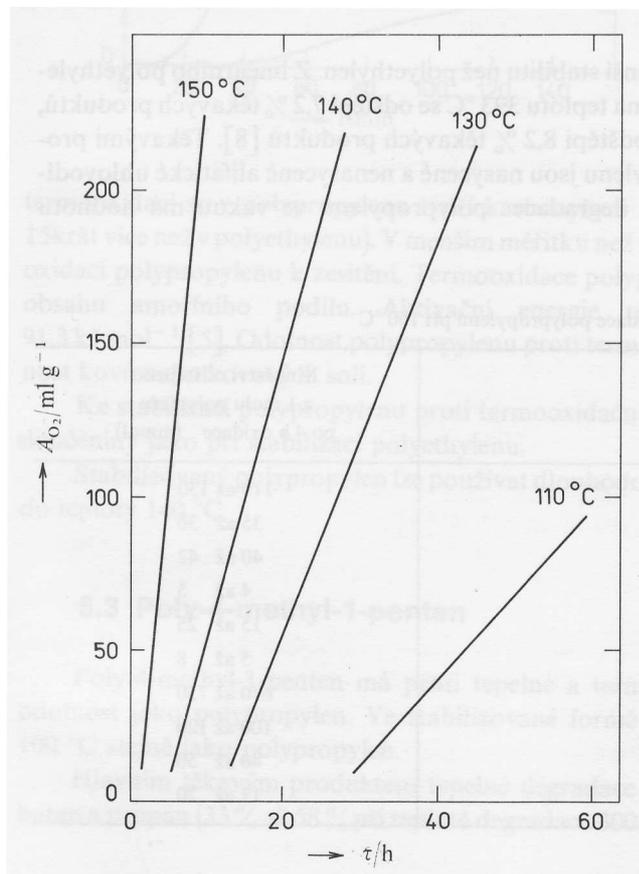
Tab. 2: Produkty pyrolýzy polyetyleny při 360°C až 475°C [11]

Sloučenina	Odštěpené množství (mol.%)	Sloučenina	Odštěpené množství (mol.%)
ethylen	4,3	pentadieny	0,4
ethan	12,4	pentany	13,7
propylen	5,2	hexadieny	0,3
propan	14,8	hexany	4,4
butan	19,1	heptan	0,4
buteny	24,6		

V přítomnosti kyslíku nastává degradace polyetyleny při nižších teplotách. Při normální teplotě za nepřístupu světla lze polyetylen používat dlouhodobě, neboť nedochází k podstatným změnám mechanických vlastností a nemění se ani vlastnosti elektrické. Podle hrubého odhadu, provedeného na základě měření závislosti rychlosti oxidace polyetyleny na teplotě, lze u rozvětveného polyetyleny používaného za normální teploty v nepřítomnosti slunečního záření počítat s životností delší než 20 roků, při čemž změny mechanických a elektrických vlastností nepřesahují 25% z původních hodnot. [11]

Se stoupající teplotou se inhibiční perioda oxidace polyetyleny zkracuje (obr. 12). U lineárního nestabilizovaného polyetyleny dochází k výrazným změnám vlastností při zahřívání na vzduchu nad 100 °C. Polymer křehne a ztrácí své mechanické vlastnosti. Po 48 hodinách zahřívání lineárního polyetyleny na 100°C v přítomnosti vzdušného kyslíku klesla rázová houževnatost o 93,9%. Zahříváním polyetyleny na 150°C přechází jeho barva z původní bílé na žlutou, hnědou až černou. Současně se mění relativní molekulová hmotnost, dochází k síťování, vznikají karbonylové, karboxylové a hydroxylové skupiny. Akti-

vační energie termooxidace má pro rozvětvený polyetylen hodnotu $E_a = 136,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pro lineární polyetylen $E_a = 133,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Z provedených studií termooxidační degradace polyetylenů vyplývá, že rozvětvený polymer je poněkud odolnější než polymer lineární. [11]



Obr. 12: Absorpce kyslíku A rozvětveným polyetylenem při různých teplotách; absorpce je udána počtem mililitrů kyslíku na 1 gram polymeru [11]

Termooxidační stabilitu polyetylenů nepříznivě ovlivňuje přítomnost nečistot nebo přísad. Například některé pigmenty výrazně urychlují termooxidaci polyetylenů. Také přítomnost polypropylenu, který se někdy k polyetylenům přidává při vytlačování, snižuje jeho odolnost proti termooxidaci. Negativně se projevuje i přítomnost některých kovů nebo jejich iontů. Zvláště nepříznivě působí přítomnost mědi, a to i v přítomnosti antioxidantů. Například polyetylen stabilizovaný 0,1% fenolického antioxidantu má ve styku s povrchem mědi přibližně stejnou stabilitu jako polyetylen nestabilizovaný. [11]

Ke stabilizaci polyetylenu proti termooxidační degradaci se používá řada sloučenin. Jsou to převážně deriváty aminů, fenolů, organické sloučeniny obsahující síru, organické fosfity aj. [11]

Z praktických zkušeností vyplývá, že stabilizovaný rozvětvený polyetylen lze používat dlouhodobě do teploty 80 °C, stabilizovaný lineární polyetylen lze dlouhodobě používat i při teplotě 100 °C. [11]

2.4 Polypropylen (PP)

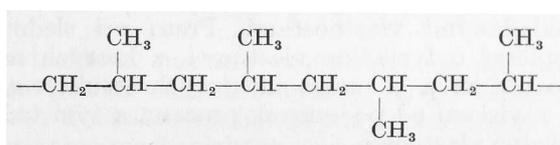
Polypropylen (PP), chemický název poly (1-metyletylen), je termoplastický polymer, využívaný v početných technických aplikacích, zahrnujících automobilový průmysl, výrobu obalů a kontejnerů, fólií, textilií, plastových konstrukčních součástí, laboratorního vybavení, polymerních bankovek a podobně. [10]

Vyrábí se adiční polymerací, výchozím monomerem je propylen. Výsledkem polymerační reakce je polymer s vysokou pevností, houževnatostí a odolností vůči působení nej-různějších chemikálií – organických rozpouštědel, kyselin a zásad. [10]

2.4.1 Vnitřní struktura polypropylenových řetězců

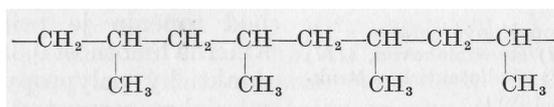
Důležitým pojmem pro pochopení vzájemných vztahů mezi strukturou PP a jeho vlastnostmi je tzv. fakticita, což je míra vzájemné orientace metylových skupin v řetězci PP. Vzájemná orientace sousedních metylových (-CH₃) skupin má zásadní vliv na schopnost polymeru tvořit uspořádané oblasti vykazující některé vlastnosti krystalů (tzv. krystality), protože každá (relativně objemná) metylová skupina omezuje ohybnost polymerního řetězce a tím i možnost pravidelného uspořádání úseku řetězce. Z hlediska orientace metylových skupin vzhledem na hlavní řetězec rozeznáváme PP ataktický, izotaktický a syndiotaktický.

V ataktickém PP (obr.13) jsou metylové skupiny vzhledem na hlavní řetězec orientovány statisticky, polymer je amorfní, s velmi omezenými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi.

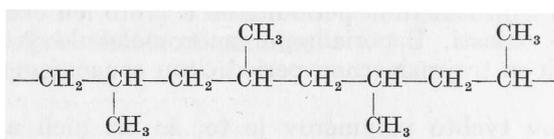


Obr. 13: Řetězec ataktického polypropylenu

Zavedením speciálních katalyzátorů (Ziegler-Natta, Kaminsky) bylo umožněno, že jednotlivé molekuly monomeru se vážou do polymerního řetězce tak, že metylová skupina je specificky orientovaná – v případě izotaktického PP (obr.14) na jedné straně polymerního řetězce, u syndiotaktického PP (obr.15) střídavě na obou stranách řetězce. [10]



Obr. 14: Řetězec izotaktického polypropylenu



Obr. 15: Řetězec syndiotaktického polypropylenu

Nejvíce dostupný PP je syntetizovaný za pomoci katalyzátoru na bázi chloridu titanu, který poskytuje izotaktický PP. Umístění metylových skupin na jedné straně řetězce způsobuje, že řetězce se v prostoru spirálovitě stáčí, tyto spirály se uspořádávají těsně vedle sebe vytvářející v konečném důsledku krystaly, které dodávají komerčním PP jejich výborné fyzikálně-chemické a fyzikálně-mechanické vlastnosti. [10]

Použitím speciálních metaloxidových katalyzátorů při polymerační reakci propylenu je možné získat polymer, kde se ve stejném řetězci střídají bloky amorfního a izotaktického polypropylenu. Ataktické bloky řetězce jsou amorfní a vykazují vlastnosti elastomeru. Izotaktické bloky vytvářejí mikrokrystalické oblasti, které slouží jako uzlové body polymerní sítě. Tím je umožněno charakteristické chování takového polymeru, který se pod bodem tavení krystalů chová jako vulkanizovaný kaučuk. Na rozdíl od klasického vulkanizátu se tento polymer dá (opakovaně) zpracovávat nad teplotou tavení krystalů technologiemi vhodnými pro zpracování termoplastů a je na rozdíl od klasického vulkanizátu recyklovatelný. [10]

2.4.2 Vlastnosti polypropylenu

Hustota amorfního PP 850kg/m³

Hustota polykrystalického PP 950 kg/m³

2.4.2.1 Mechanické vlastnosti PP

Younguv modul pružnosti 1 – 1,35GPa

Pevnost v tahu 34MPa

Tažnost 10 – 20%

Tvrdost (Rockwell R) 80 – 110

Mez kluzu 0,316 – 0,548GPa

Lomová houževnatost 3 – 4,5MPa.m^{1/2}

2.4.2.2 Fyzikální vlastnosti

Teplota tavení ~165°C

Maximální použitelná teplota 80 - 100°C

Minimální použitelná teplota -20°C

Teplota degradace 286°C

Tepelná vodivost 0,17 – 0,22W/m.K

Měrné teplo 2kJ/kg.K

Teplota skelného přechodu -10°C

Teplotní součinitel roztažnosti 150.10⁻⁶K⁻¹

2.4.3 Použití polypropylenu

PP může být zpracováván prakticky všemi technologiemi používanými při zpracování termoplastů, hlavně vstřikováním (injection moulding) a vytlačováním (extrusion moulding) v různých úpravách podle požadovaného typu výsledného výrobku. [10]

2.4.3.1 Ohebné/měkké obaly

PP je v současnosti jedním z nejpoužívanějších materiálů používaných na produkci fólií určených pro obalovou techniku. V posledních letech PP nahrazuje materiály jako papír, celofán a kovové fólie (např. staniol). Výhodou PP oproti jmenovaným konkurenčním materiálům je jeho vynikající odolnost vůči přetrhnutí, přeřezání obalu, nepropustnost par a kapalin a jeho relativně nízká cena. K dispozici jsou na trhu fólie vytlačované a biaxiálně orientované. Trh obalového PP je rozdělený do tří hlavních oblastí:

- potraviny a cukrovinky,
- tabákové výrobky,
- oblečení

Největší objem PP spotřebuje potravinářský a cukrovinkářský průmysl následovaný tabákovým průmyslem. [10]

2.4.3.2 Tvrdé obaly

PP je využíván na produkci velkého množství různých druhů tvrdých obalů od uzávěru lahví přes vlastní láhve a nádoby až po krabice a palety. Krabice pro několikanásobné použití a krabice s možností jejich uskladnění/rozkládání ulehčuje transport – či už plných nebo prázdných krabic a dovoluje jednoduché, bezpečné a efektivní skladování výrobků, což je ideální pro zásobovací systémy. Produkce uzávěrů se rozvinula hlavně s nástupem PET lahví, speciálně při produkci minerálních vod, různých nápojů a jedlých olejů. PP konkuruje v produkci obalů i v oblasti tenkostěnných obalů (např. na jogurty) a to nižší cenou v porovnání s dodnes používanějším polystyrénem. [10]

2.4.3.3 *Automobilový průmysl*

PP je v automobilovém průmyslu široce využívaným materiálem. V interiéru automobilu je aplikovaný při konstrukci palubních desek, páček, ovládačů a textilních potahů. Objevují se i kombinace textilií s vytlačovaným PP. [10]

Na exteriéru automobilů nacházíme nárazníky, obložení, lišty a kliky produkované na bázi PP, který poskytuje výhodu nízkého koeficientu tepelné roztažnosti a měrné hmotnosti, vysokou odolnost vůči korozi a povětrnostním vlivům, dobrou zpracovatelnost a dobrý poměr mezi tuhostí a rázovou houževnatostí. Možnost obarvení PP v hmotě umožňuje redukovat potřebu lakování součástí z PP. [10]

2.4.3.4 *Spotřební produkty*

Tyto produkty zahrnují výrobky pro domácnost, nábytek, hračky, kufry a tašky, zahradní potřeby a další širokou paletou produktů používaných v domácnosti. Základní technologií při produkci těchto výrobků je vstřikování. [10]

2.4.3.5 *Vlákna*

PP vlákna se využívají ve velmi početných aplikacích zahrnujících netkané textilie i vlákna použitelná na výrobu nejrůznějších tkaných materiálů od lehkých tkanin až po materiály na výrobu průmyslových velkoobjemových vaků. [10]

2.4.3.6 *Průmyslové produkty*

PP je používán na produkci celé řady průmyslových výrobků – tabulový materiál, potrubí apod. s aplikací hlavně ve stavebním průmyslu. Velký objem PP je požit při produkci vratných přepravných obalů. [10]

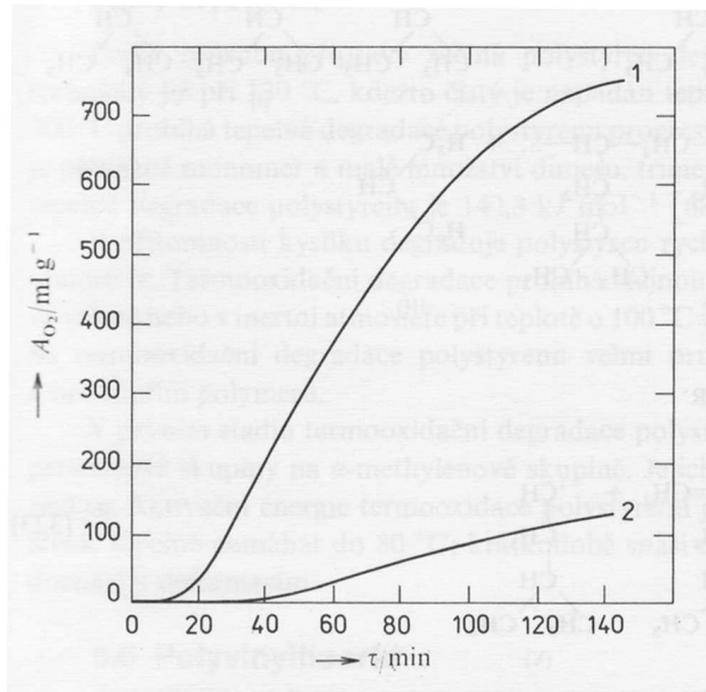
2.4.4 **Termická a termooxidační degradace polypropylenu**

Polypropylen má poněkud menší stabilitu než polyetylen. Z lineárního polyetyleny zahříváného 30 minut ve vakuu na teplotu 393°C se odštěpí 7,2% těkavých produktů, z polypropylenu se již při 328°C odštěpí 8,2% těkavých produktů. Těkavými produkty tepelné degradace polypropylenu jsou nasycené a nenasycené alifatické uhlovodíky. Aktivační energie tepelné degradace polypropylenu ve vakuu má hodnotu 242,8 kJ.mol⁻¹. [11]

Tab. 3: Těkavé produkty termooxidace polypropylenu při 150°C [11]

Produkt termooxidace	Množství odštěpené z 1 molu polymeru po 4h oxidace (mmol)
kyseliny (počítáno na -COOH)	110 až 130
estery (počítáno jako -OCOCH ₃)	35 až 36
nenasyčené sloučeniny (bromové číslo)	40 až 42
peroxydy (počítáno jako aktivní kyslík)	4 až 5
formaldehyd	15 až 25
acetaldehyd	5 až 8
voda	670 až 750
CO ₂	100 až 120
CO	40 až 50
H ₂	17 až 20

Podstatně méně odolný je polypropylen k termooxidační degradaci. U nestabilizovaného polypropylenu dochází po krátkém zahřívání na 100°C k prudkému zhoršení mechanických vlastností. Současně se mění i elektrické vlastnosti. V průběhu termooxidace vznikají z polypropylenu těkavé produkty ve větším měřítku než z polyetyleny (tab. 3). Polypropylen také absorbuje více kyslíku než polyetylen (obr. 16). Při termooxidaci se v polypropylenu tvoří karbonylové a karboxylové skupiny (6krát až 15krát více než v polyetyleny). V menším měřítku než u polyetyleny dochází při termooxidaci polypropylenu k zesíťování. Termooxidace polypropylenu je provázána vzrůstem obsahu amorfního podílu. Aktivační energie termooxidace polypropylenu je 91,3 kJ.mol⁻¹. Odolnost polypropylenu proti termooxidaci značně zhoršuje přítomnost kovů nebo kovových solí. [11]



Obr. 16: Absorpce kyslíku A polypropylenem (křivka 1) a polyetylenem (křivka 2) při teplotě 180°C ; absorpce je udána počtem mililitrů kyslíku na 1 gram polymeru [11]

Ke stabilizaci polypropylenu proti termooxidační degradaci se používají obdobné sloučeniny jako při stabilizaci polyetyleny. [11]

Stabilizovaný polypropylen lze používat dlouhodobě do teploty 100°C , krátkodobě do teploty 140°C . [11]

2.5 Polyamid

Polyamidy jsou semikrystalitické termoplasty s krystalickým podílem 20 až 40 %. Polyamidy jsou makromolekulární látky obsahující v řetězci amidové skupiny $-\text{CONH}-$. Polyamidy patří mezi tzv. konstrukční plasty, používané k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením i při dlouhodobém zatížení a použitelností v širokém rozsahu teplot. Dnes je využívána řada základních druhů polyamidů, které se liší sice svým chemickým složením a způsobem výroby, ale podobají se základními vlastnostmi. [8]

2.5.1 Rozdělení polyamidů

Podle výrobního způsobu je možno polyamidy dělit do těchto skupin:

- polyamidy na bázi ω -aminokyselin a jejich laktanů
- polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů
- polyamidy vícesložkové (např. diamin a karboxylová kyselina + ω -aminokyselina)
- polyamidy obsahující v řetězci aromatické jádro

Mezi technicky nejdůležitější a nejvíce užívané patří polyamidy první a druhé skupiny. [8]

2.5.1.1 Polyamidy na bázi ω -aminokyselin a jejich laktanů

Tento typ polyamidů bývá označován značkou PA s číslem vyjadřujícím počet atomů uhlíku použitého laktanu, resp. Příslušné ω -aminokyseliny nebo diaminu. Největší význam pro plastikářské zpracování mají polyamidy 6,11 a 12. [8]

Polymerace 6-kaprolaktamu (PA 6)

Výroba 6-polykaprolaktamu se provádí podle staršího způsobu tlakovou diskontinuální polymerací, nověji tlakovým i beztlakovým kontinuálním způsobem. Při beztlakové kontinuální polymeraci se dávkuje roztavený kaprolaktam (nebo vhodný roztok kaprolaktamu) spolu s iniciátorem polymerace (vhodný roztok kyseliny 6-aminokapronové) do polymeračních trubkových reaktorů, které se vyhřívají topným médiem nebo vzduchem na teplotu 20 až 250 °C. Polymerace trvá 15 až 20 hodin. Během této doby tavenina postupně polymerujícího kaprolaktamu klesá ke dnu reaktoru a v zúžené části reaktoru je zubovým čerpadlem vytlačována v podobě pásy do chladicí lázně, kde se chladí a potom granulují. [8]

Vlastnosti:

Hustota	1140kg/m ³
Nasákavost	3 – 9,5%

Mechanické vlastnosti:

Younguv modul pružnosti	1 - 3GPa
Napětí na mezi kluzu	45 - 80MPa

Tažnost	70 – 200%
Tvrдость (Rockwell R)	68 – 82
Izod-vrubová houževnatost při 23°C	5,55KJ/m ²
Charpy-vrubová houževnatost při 23/23°C	Mai 35KJ/m ²

Fyzikální vlastnosti:

Teplota tavení	220°C
Maximální použitelná teplota	90°C
Minimální použitelná teplota	-40°C
Tepelná vodivost	0,23W/m.K
Teplotní součinitel roztažnosti	(70 – 100).10 ⁻⁶ K ⁻¹
Elektrický odpor	10 ¹⁰ - 10 ¹³ Ω
Průrazné napětí	15MV/m
Hořlavost UL94	HB

Aplikace:

Z polyamidu 6 se vyrábějí hedvábná vlákna, stříž, kordy do pneumatik, kobercová vlákna, monofily aj. Vlákna mají značnou pevnost, odolnost proti otěru, dobře se barví, avšak mají sníženou odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí. Polyamid 6 se používá jako konstrukční materiál pro výrobu ozubených kol a ložisek a dalších výrobků, kde se uplatní nízký koeficient tření. [8],[12]

2.5.1.2 Polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů

Sortiment tohoto typu polyamidů je velmi pestrý. Technický význam však mají především polymery s lineárním řetězcem. Jsou to hlavně klasický polyamid 6,6; polyamid 6,10 a polyamid 6,12. [8]

Polykondenzace hexamethylendiaminu a kyseliny adipové (PA 6,6)

Polyamidy tohoto typu se vyrábějí zahříváním vodného roztoku složek v autoklávu za teplot 260 až 280 °C. Výchozí surovinou je asi 60%ní vodný roztok tzv. AH-soli (podstatě je to ekvimolární směs hexamethylendiaminu a kyseliny adipové). Polykondenzace se provádí v dusíkové atmosféře za zvýšeného tlaku a teploty. Po dosažení tlaku 1,5 až 1,6 MPa se konečné fázi polykondenzace probíhající ve vakuu oddestilují zbytky vody. Po skončení polykondenzace se tavenina z autoklávu vytlačí přetlakem dusíku v podobě pás-

ky, která se po ochlazení na granulačním zařízení seká na malé granule, pere, suší a zpracovává na vlákna nebo plastikářskými způsoby na různé výrobky. [8]

Vlastnosti:

Hustota	1140kg/m ³
Nasákavost	2,8 – 8,5%

Mechanické vlastnosti:

Younguv modul pružnosti	1,1 – 3,1GPa
Napětí na mezi kluzu	40 - 85MPa
Tažnost	40 – 150%
Tvrdost (Rockwell R)	74 – 84
Izod-vrubová houževnatost při 23°C	5,5KJ/m ²
Charpy-vrubová houževnatost při 2323°C	5 - 20KJ/m ²

Fyzikální vlastnosti:

Teplota tavení	260°C
Maximální použitelná teplota	101°C
Minimální použitelná teplota	-40°C
Tepelná vodivost	0,23W/m.K
Teplotní součinitel roztažnosti	(70 – 100).10 ⁻⁶ K ⁻¹
Elektrický odpor	10 ¹⁰ - 10 ¹³ Ω
Průrazné napětí	22MV/m
Hořlavost UL94	V-2

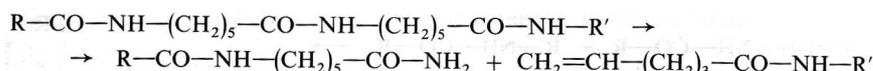
Aplikace:

PA 66 slouží v širokém měřítku jako konstrukční termoplast i jako materiál pro výrobu vláken a fólií. PA 66 má ve srovnání s PA 6 výhodu ve vyšší teplotě tání, poněkud vyšší pevnosti a nižší navlhavosti. [8],[12]

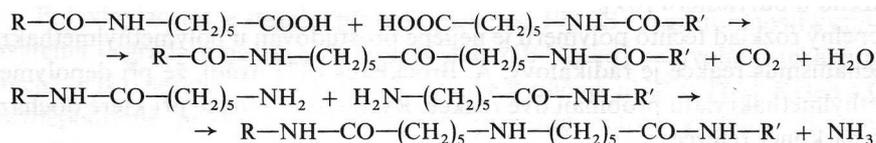
2.5.2 Termická a termooxidační degradace polyamidu

Polyamidy podléhají za zvýšené teploty tepelné destrukci, jejímž důsledkem je změna jejich chemického složení a fyzikálně mechanických vlastností. K tepelné degradaci polyamidů připravených z dikarboxylové kyseliny a diaminu v nepřítomnosti kyslíku dochází při teplotách nad 250°C. Produktem rozkladu jsou amoniak, CO₂, voda a další látky,

jejichž složení je závislé na druhu polyamidu. Současně dochází i k síťování. Polymerní řetězec se štěpí v místě mezi dusíkem amidové skupiny a sousedním uhlíkem:



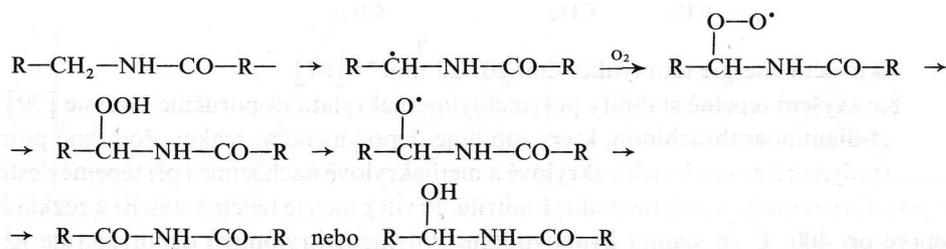
Vznik CO_2 , H_2O a NH_3 , znázorňuje toto schéma:



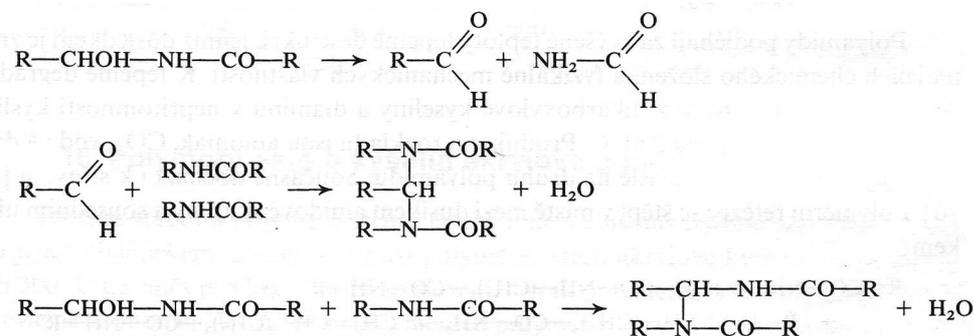
Pro polykaprolaktam je charakteristická depolymerace vedoucí ke vzniku monomerního kaprolaktamu a vody. [11]

Při dlouhodobém zahřívání polyamidu nad 70°C v přítomnosti vzdušného kyslíku dochází ke změně barvy a k výrazným změnám mechanických vlastností polymeru. V přítomnosti vlhkosti probíhá termooxidace rychleji. Například polyamid 6.6 podrobený termooxidaci při 70°C v přítomnosti vlhkosti zkřehl po dvou měsících, kdežto v suché atmosféře až po dvou letech. U polykaprolaktamu zahřívání na 80°C na vzduchu docházelo ke značnému křehnutí, které se projevilo poklesem tažnosti, rázové houževnatosti a pevnosti v tahu. U alkalického polykaprolaktamu po 300 dnech zahřívání na vzduchu při 80°C klesla tažnost o 60%, u hydrolytického polykaprolaktamu o 97%. Rázová houževnatost u alkalického polyamidu činila 20% a u hydrolytického 5% původní hodnoty. Současně docházelo ke žloutnutí, které je způsobeno vznikem pyroly a k úbytku hmotnosti. Po 150 až 200 dnech termooxidačního stárnutí alkalického polykaprolaktamu při 120°C a hydrolytického polykaprolaktamu při 140°C vznikaly na zkušebních tělesech povrchové trhliny. [11]

Termooxidační destrukce polyamidu probíhá radikálovým mechanismem podle schématu:



Dále může docházet k tvorbě koncových aldehydových a aminových skupin a k zesíťování:



Termooxidaci polyamidů inhibují některé antioxidanty přidávané k polymeru v malém množství. [11]

Z provedených pokusů a praktických zkoušek vyplývá, že polyamid není vhodným materiálem pro trvalé použití při teplotách nad 80°C. [11]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 POPIS PŘÍPRAVY A MĚŘENÍ VZORKŮ

Cílem této práce je zjistit teplotní odolnost polyetylenu, polypropylenu, polyamidu a jejich modifikací. Na základě teoretických znalostí navrhne postup měření. K měření průhybu zkušebních vzorků v tepelné komoře je nutno navrhnout a zkonstruovat přípravek, který nám zajistí pevné jednostranné vetknutí vzorku. Měřením průhybu vzorků získáme důležité informace z hlediska deformace vzorku v závislosti na čase a teplotě. Z naměřených hodnot určíme chování materiálů za určitých teplot. Určíme vliv modifikace základního materiálu na tepelné vlastnosti.

3.1 Příprava vzorků

Zkušební tělíska ve tvaru tyčinek se zhotoví vstřikováním na vstřikovacím stroji ARBURG 420C Allrounder Advanced.



Obr. 17: Vstřikovací stroj Demag- argotech

Pro výrobu zkušebních vzorků byla použita dvounásobná forma. Forma má dutiny ve tvaru zkušební lopatky a obdélníkové tyčinky (rozměry $b = 10 \pm 0,5$ mm, $h = 4 \pm 0,2$ mm, $l = 80 \pm 2$ mm). Rozměry dutiny ve formě jsou v přesnosti $\pm 0,02$.

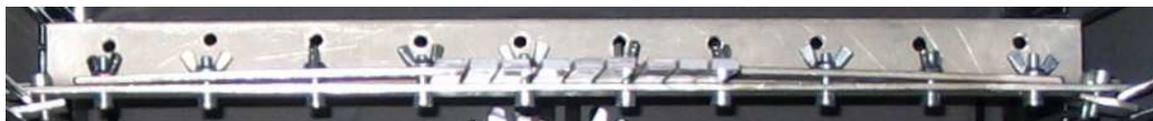
Připravená zkušební tělíska byla ozářena β zářením, energií 10MeV, dávkou 15, 30, 45, 66, 99, 132, 165, 198 kGy ve firmě BGS Beta-Gamma Service GmbH & Co. KG, Industriestraße 9, Saal am Donau, Deutschland.

3.2 Návrh a konstrukce přípravku pro uchycení vzorků v tepelné komoře

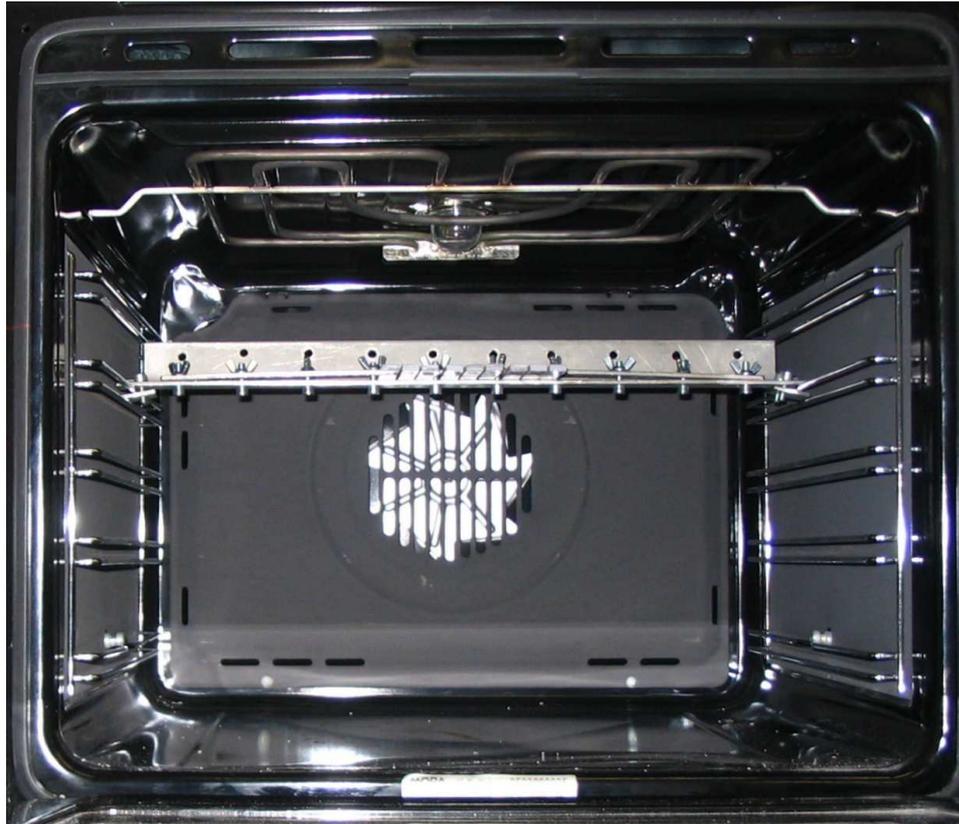
Pro měření průhybů působením teploty v čase bylo nutno navrhnout přípravek, který zajistí jednostranné pevné vetknutí v tepelné komoře. Po změření vnitřního prostoru tepelné komory jsem navrhl co nejjednodušší řešení přípravku. Výkresová dokumentace (viz. příloha I,II,III,IV) byla zpracována v programu AutoCad. Přípravek byl vyroben v dílnách Univerzity Tomáše Bati budovy U5 pod vedením ing. Jiřího Šálka. Po vyrobení a odzkoušení přípravku jsem nezjistil žádný problém, který by bránil bezchybnému měření.

3.2.1 Popis přípravku

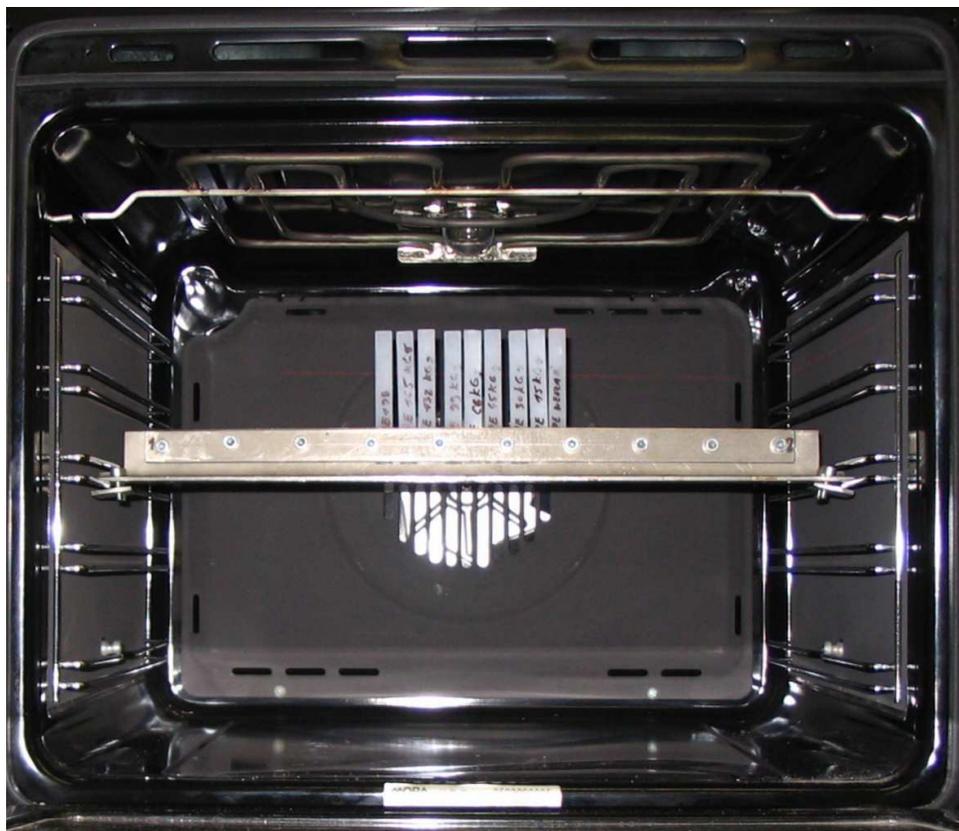
Přípravek se skládá ze tří částí vyrobených z nerezové oceli 17 246, spojených šrouby a křídlovými maticemi. Základ přípravku tvoří dokonale tuhý úhelník vyrobený ohnutím opěrné desky. Mezi opěrnou desku a přítlačnou desku spojenou šrouby průměru 5mm s válcovou hlavou, s vnitřním šestihranem a křídlovou maticí jsou vkládány vzorky pro měření. Vzorky mohou být uchyceny jak vertikálně tak horizontálně, podle způsobu měření. K zamezení pohybu přípravku v tepelné komoře slouží dvě packy, které pomocí šroubů průměru 5mm eliminuje pohyb o vnitřní části tepelné komory.



Obr. 18: Přípravek do tepelné komory



Obr. 19: Uchycení přípravku v tepelné komoře – horizontální uchycení



Obr. 20: Uchycení přípravku v tepelné komoře – vertikální uchycení

4 MĚŘENÍ TEPLOTNÍ ODOLNOSTI

Teplotní odolností rozumíme velikost mechanické deformace za působení tepla v čase. Nejpřesnější metodou zjištění teplotní odolnosti je termomechanická analýza, popřípadě dynamická termomechanická analýza. Já jsem se zabýval chováním materiálů v tepelné komoře. Dále pak odolností materiálů vůči vniknutí hrotu o teplotě 350°C.

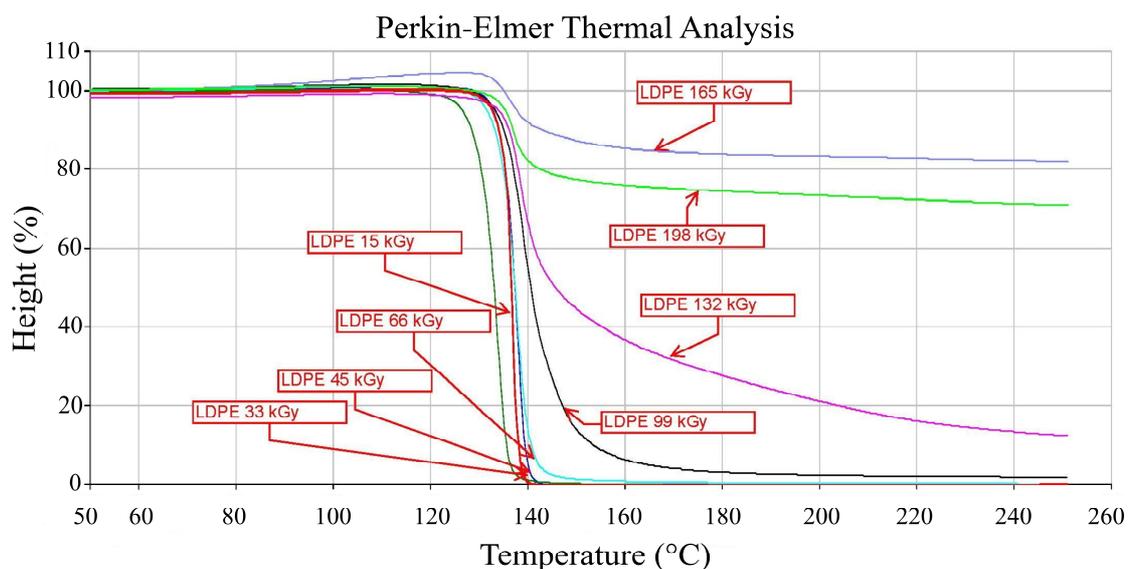
4.1 LDPE

Vzorky LDPE neozařené, ozařené 15, 30, 45, 66, 99, 132, 165, 198kGy podstoupily zkoušku termomechanickou analýzou, tepelných vlastností v tepelné komoře a na vnikacím přístroji ERSO DIGITAL 2000 A Soldering Station.

4.1.1 Termomechanická analýza

Jedná se o stanovení odolnosti proti vnikání jehly při různých teplotách dle Vicata. Zkouška se provádí na stroji Perkin Elmer TMA.

Při teplotě vzorků LDPE 120°C jehla do vzorků nevniká. Při teplotě 130°C u vzorků LDPE ozařených pod 66kGy dochází k poklesu teplotní odolnosti a při teplotě 140°C jehla prochází skrz materiál. S vyšším ozařením LDPE narůstá teplotní odolnost. Při teplotě 240°C u vzorku LDPE ozařeného dávkou 165kGy jehla vnikne do vzorku z 20% celkové tloušťky materiálu.



Obr.21: Grafické znázornění termomechanické analýzy LDPE

4.1.2 Měření v tepelné komoře

Měření proběhlo v tepelné komoře (horkovzdušné troubě značky MORA) v teplotním rozsahu 105 - 250°C. Do vytemperované komory byly vloženy vzorky horizontálně, u kterých se měřil průhyb vzorků v závislosti na teplotním rozsahu. U vertikálního měření bylo měřeno zborcení při teplotě v určitém čase.

4.1.2.1 Horizontální měření průhybu

Úkol: Změřit teplotní odolnost polymerů na základě ohybu zkušebních vzorků

Zařízení: Tepelná komora (horkovzdušná trouba MORA) 50 - 250°C

Přípravek pro jednostranné vetknutí vzorků

Křížový laser Skil

Dílenský úhelník s metrickou stupnicí

Materiál: LDPE neozářený,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 15kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 30kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 45kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 66kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 99kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 132kGy,

LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 165kGy,

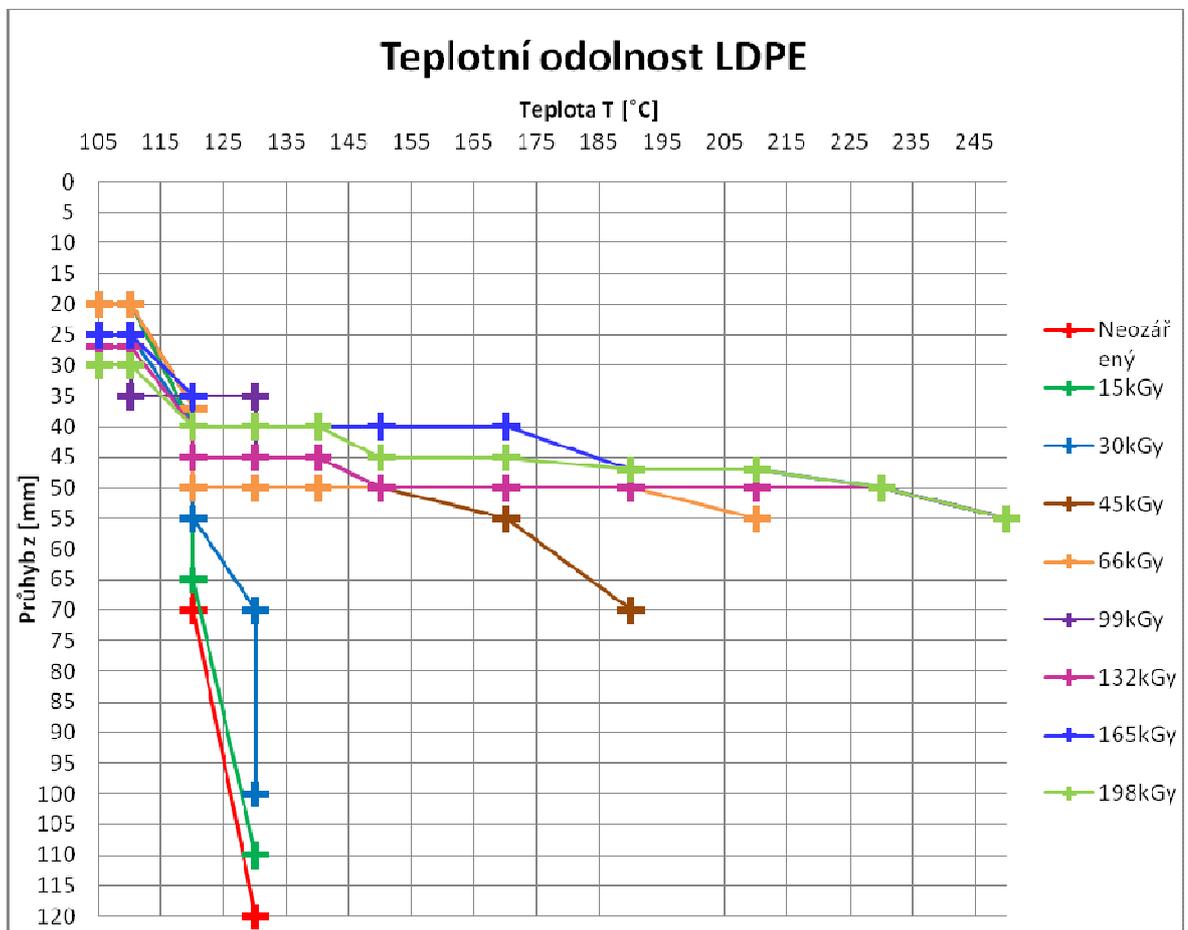
LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 198kGy.

Postup:

- 1) Předehřejeme tepelnou komoru na teplotu 105°C
- 2) Vložíme přípravek se vzorky do tepelné komory
- 3) Měření průhybů probíhá v intervalech dle tabulky
- 4) Rychlost ohřevu vzorků v tepelné komoře dle tabulky
- 5) Při dosažení teploty 250°C měření ukončíme po 10 minutách

Tab. 4: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	43	45	50	55	60	65	70	75	80	85
Teplota T (°C)	105	105	105	105	110	110	120	120	130	130	140	150	170	190	210	230	250	250
LDPE Neozář.	20	20	20	20	20	20	40	70	120	x	x	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 15kGy	20	20	20	20	20	20	40	65	110	x	x	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 30kGy	25	25	25	25	25	25	40	55	70	100	x	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 45kGy	20	20	20	20	20	20	37	50	50	50	50	50	55	70	x	x	x	x
LDPE 66kGy	20	20	20	20	20	20	37	50	50	50	50	50	50	50	55	x	x	x
LDPE 99kGy	30	30	30	30	30	35	35	35	35	45	45	50	50	50	50	50	55	55
LDPE 132kGy	27	27	27	27	27	27	40	45	45	45	45	50	50	50	50	50	55	55
LDPE 165kGy	25	25	25	25	25	25	35	40	40	40	40	40	40	47	47	50	55	55
LDPE 198kGy	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40	40	45	45	47	47	50	55	55

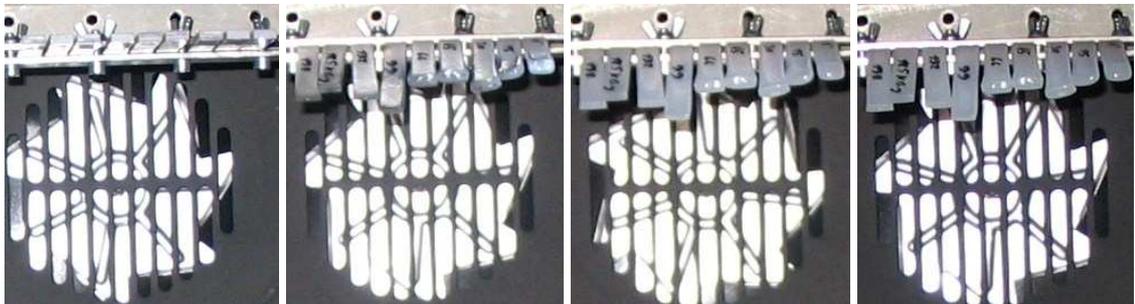


Obr. 22: Závislost průhybu na teplotě

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

LDPE 198, 165, 132, 99, 66, 45, 30, 15kGy a LDPE neozářený.

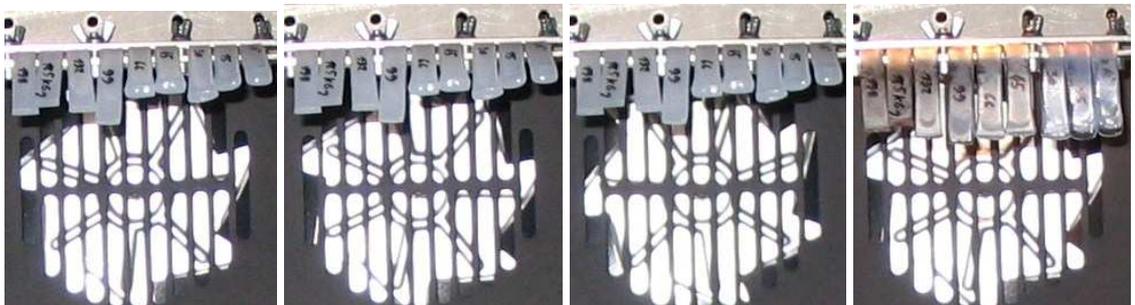


Obr. 23: 0min. 105°C

Obr. 24: 5min. 105°C

Obr. 25: 9min. 105°C

Obr. 26: 15min. 105°C

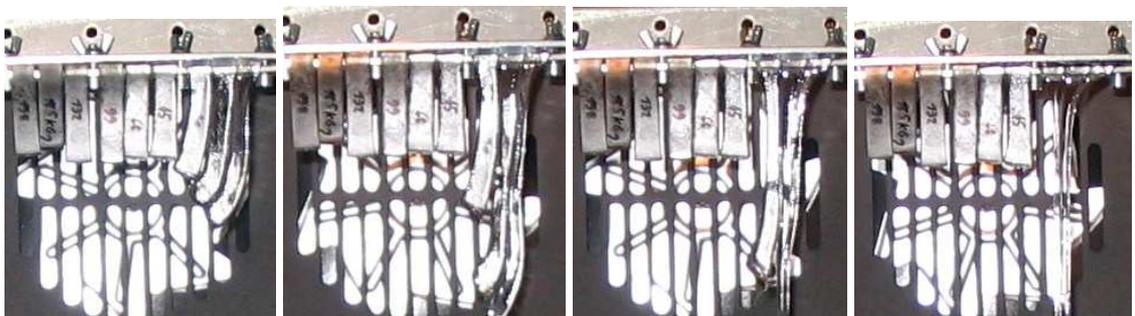


Obr. 27: 20min. 105°C

Obr. 28: 24min. 110°C

Obr. 29: 29min. 110°C

Obr. 30: 34min. 120°C

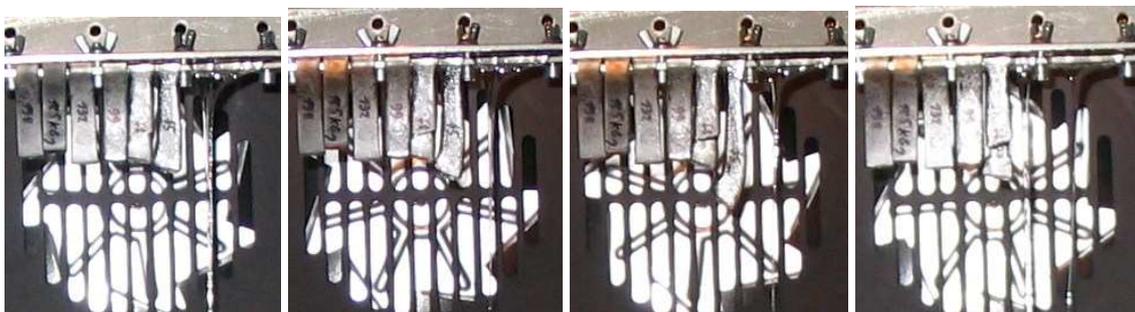


Obr. 31: 39min. 120°C

Obr. 32: 42min. 130°C

Obr. 33: 44min. 130°C

Obr. 34: 48min. 140°C

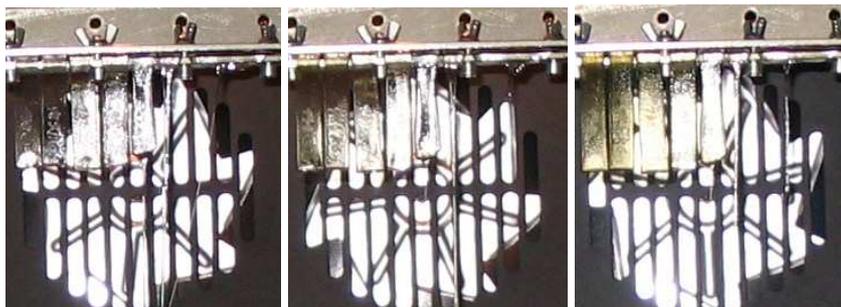


Obr. 35: 54min. 150°C

Obr. 36: 59min. 170°C

Obr. 37: 64min. 190°C

Obr. 38: 70min. 210°C



Obr. 39: 74min. 230°C **Obr. 40:** 79min. 250°C **Obr. 41:** 84min. 250°C

Závěr:

Měřením bylo zjištěno, že v závislosti na ozáření LDPE, materiál při zvýšených teplotách si ponechává svou tvarovou stálost. Např. LDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 198kGy odolává dvounásobně teplotě než LDPE neozářený, při stejné deformaci.

4.1.2.2 Vertikální měření zborcením

Měření bylo prováděno v tepelné komoře v teplotním rozsahu 105 - 250°C. Kritériem zborcení je ohyb vzorku z vertikální polohy do polohy horizontální. Naměřené hodnoty jsou znázorněny v tabulce 5.

Tab. 5: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	33	35	40	45	50	55	60
Teplota T (°C)	105	105	105	110	115	120	125	125	130	150	200	250	250
LDPE Neozářený	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 15kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 30kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 45kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 66kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 99kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 132kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
LDPE 165kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x
LDPE 198kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Závěr:

Tato metoda potvrzuje stejné chování materiálů jako předchozí metoda. Potvrzuje dvounásobnou odolnost LDPE 198kGy vůči neozářenému LDPE.

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

LDPE 198, 165, 132, 99, 66, 45, 30, 15kGy a LDPE neozářený.



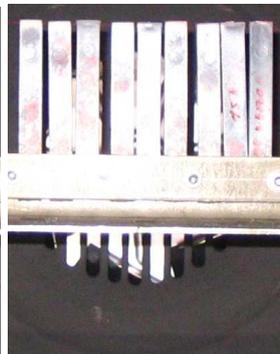
Obr. 42: 0-15min. 105°C



Obr. 43: 20min. 110°C



Obr. 44: 25min. 115°C



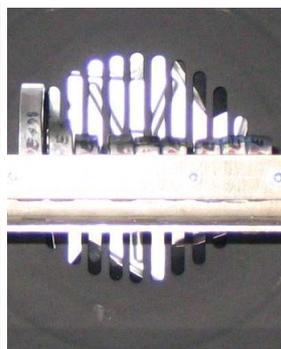
Obr. 45: 30min. 120°C



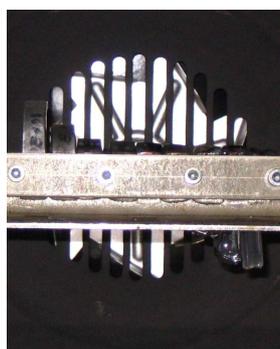
Obr. 46: 35min. 125°C



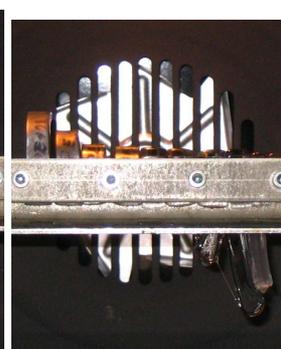
Obr. 47: 39min. 130°C



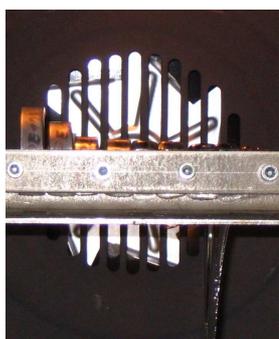
Obr. 48: 40min. 130°C



Obr. 49: 45min. 150°C



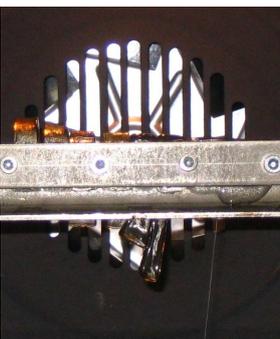
Obr. 50: 50min. 200°C



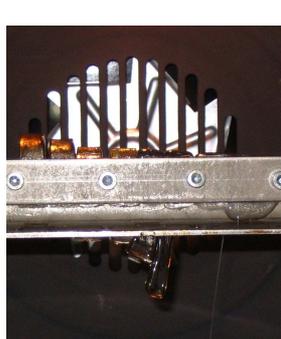
Obr. 51: 55min. 250°C



Obr. 52: 60min. 250°C



Obr. 53: 65min. 250°C



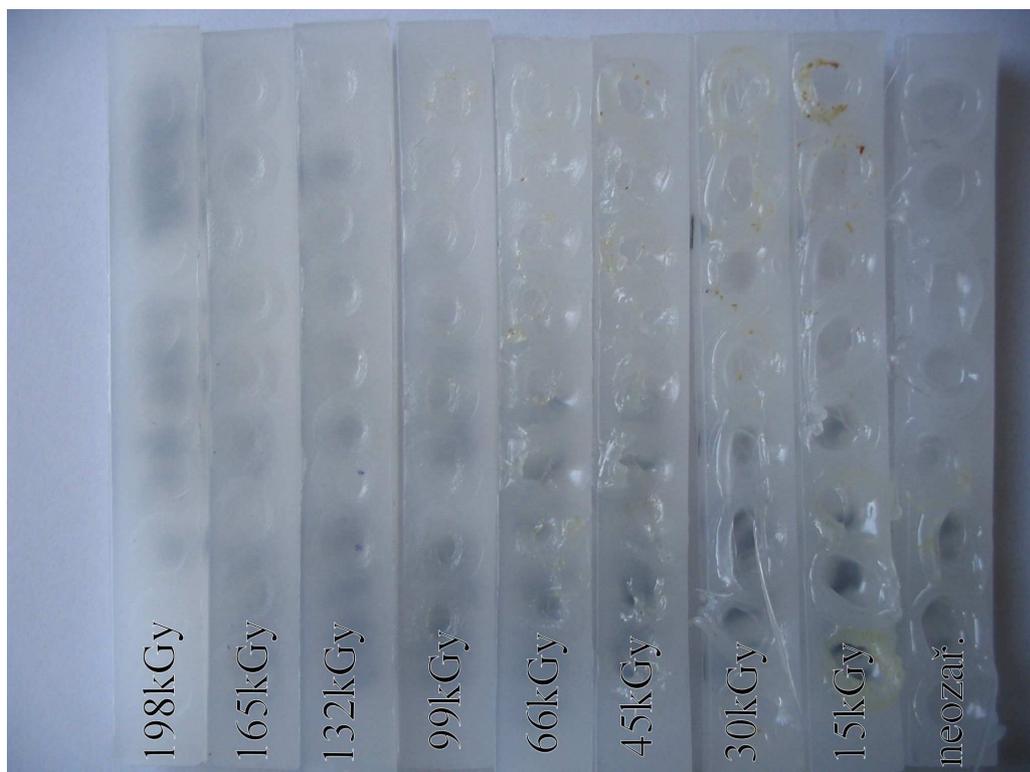
Obr. 54: 66min. 250°C

4.1.3 Vnikací zkouška

Měření probíhalo na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station. Podstatou zkoušky je vnikání jehly o teplotě 350°C. Měří se hloubka vniku jehly do materiálu za dobu 5 sekund.

Tab. 6: Hloubka vniku do materiálu

	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
LDPE Neozářený	1,30	1,50	1,50	1,30	1,50	1,70	1,70	1,50	1,50	0,14
LDPE 15kGy	1,25	1,30	1,35	1,25	1,40	1,60	1,45	1,55	1,39	0,12
LDPE 30kGy	1,00	1,20	1,25	1,20	1,10	1,00	1,00	1,30	1,13	0,11
LDPE 45kGy	0,80	0,90	1,00	0,90	0,95	1,00	0,80	1,00	0,92	0,08
LDPE 66kGy	0,70	0,80	0,80	0,70	0,75	0,90	1,00	0,70	0,79	0,10
LDPE 99kGy	0,60	0,85	0,60	0,65	0,50	0,60	0,55	0,60	0,62	0,10
LDPE 132kGy	0,30	0,40	0,40	0,50	0,50	0,45	0,50	0,45	0,44	0,06
LDPE 165kGy	0,40	0,35	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,40	0,39	0,06
LDPE 198kGy	0,10	0,12	0,20	0,40	0,30	0,30	0,20	0,20	0,23	0,09



Obr. 55: Výsledek vnikací zkoušky LDPE

Závěr:

Hloubka vniku je závislá na množství ozáření, neboli na stupni zesíťování LDPE.

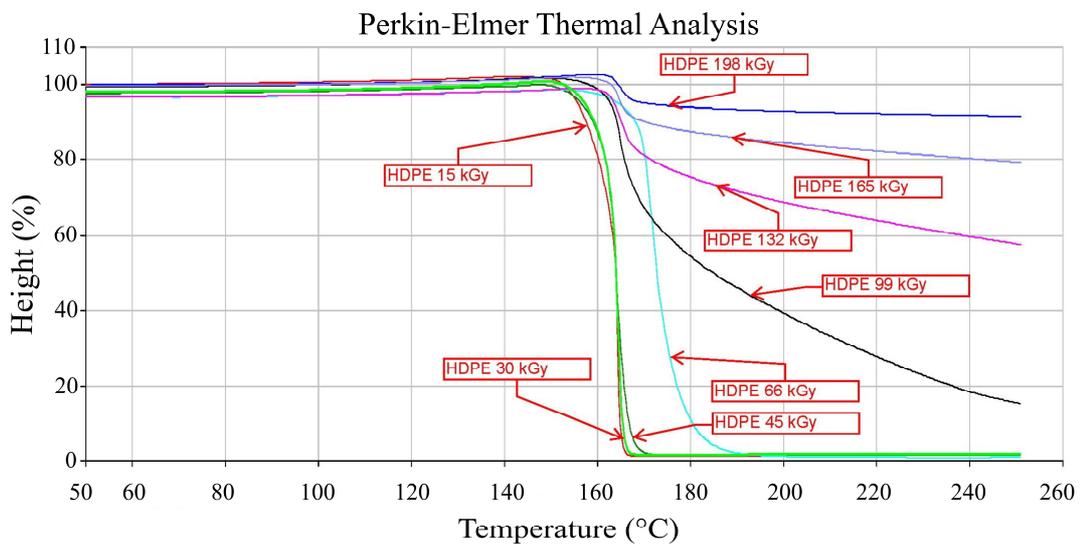
4.2 HDPE

Vzorky HDPE neozářený, ozářený 15, 30, 45, 66, 99, 132, 165, 198kGy podstoupily zkoušku termomechanickou analýzou, tepelných vlastností v tepelné komoře a na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station.

4.2.1 Termomechanická analýza

Jedná se o stanovení odolnosti proti vnikání jehly při různých teplotách dle Vicata. Zkouška se provádí na stroji Perkin Elmer TMA.

Při teplotě vzorků HDPE 140°C jehla do vzorků nevniká. Při teplotě 150°C u vzorků HDPE ozářených pod 45kGy dochází k poklesu teplotní odolnosti a při teplotě 170°C jehla prochází skrz materiál. S vyšším ozářením HDPE narůstá teplotní odolnost. Při teplotě 240°C u vzorku HDPE ozářeného dávkou 198kGy jehla vnikne do vzorku z 10% celkové tloušťky materiálu.



Obr.56: Grafické znázornění termomechanické analýzy HDPE

4.2.2 Měření v tepelné komoře

Měření proběhlo v tepelné komoře (horkovzdušné troubě značky MORA) v teplotním rozsahu 130 - 250°C. Do vytemperované komory byly vloženy vzorky horizontálně, u kterých se měřil průhyb vzorků v závislosti na teplotním rozsahu. U vertikálního měření bylo měřeno zborcení při teplotě v určitém čase.

4.2.2.1 Horizontální měření průhybu

Úkol: Změřit teplotní odolnost polymerů na základě ohybu zkušebních vzorků

Zařízení: Tepelná komora (horkovzdušná trouba MORA) 50 - 250°C

Přípravek pro jednostranné vetknutí vzorků

Křížový laser Skil

Dílenský úhelník s metrickou stupnicí

Materiál: HDPE neozářený,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 15kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 30kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 45kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 66kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 99kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 132kGy,

HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 165kGy,

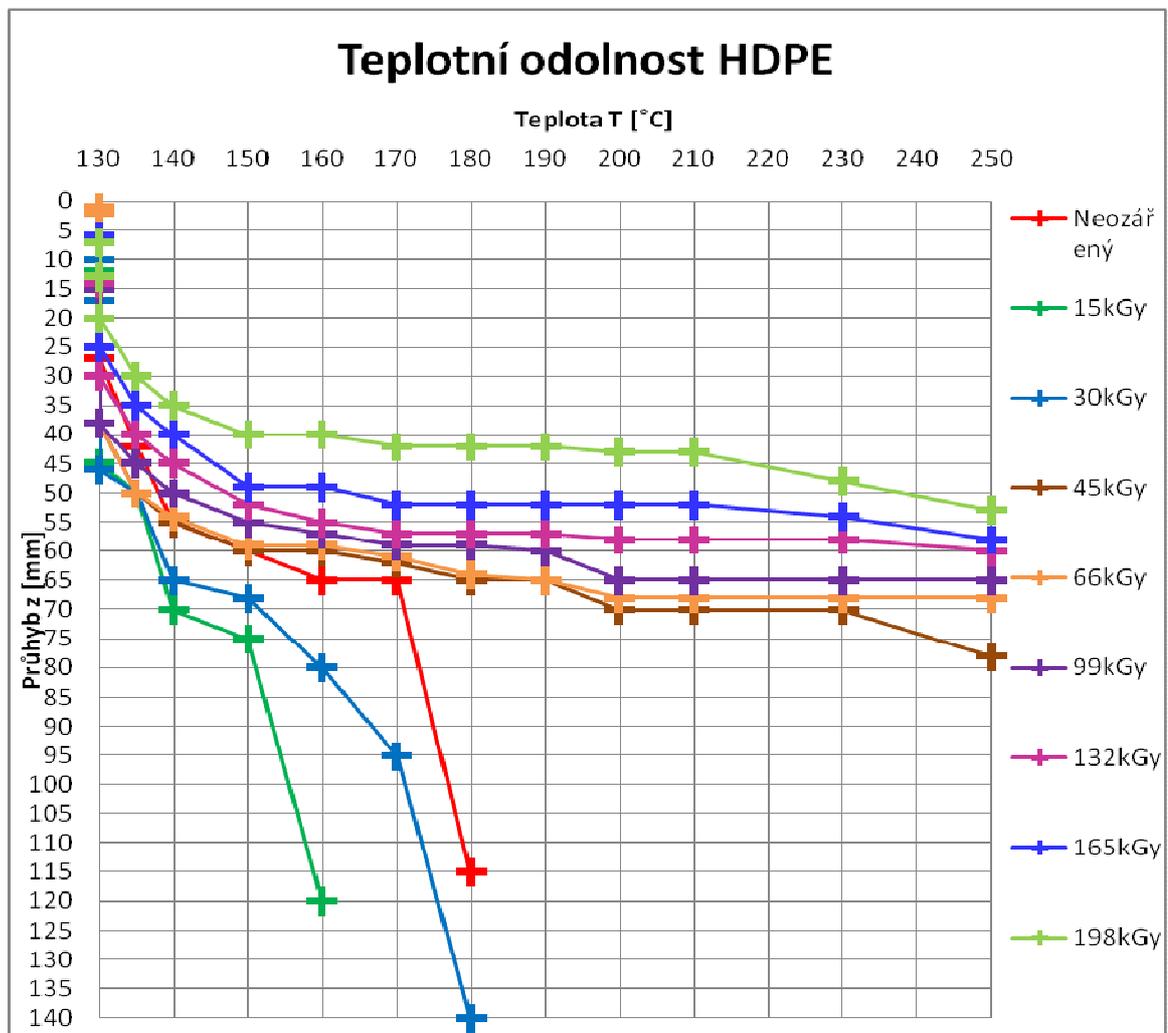
HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 198kGy.

Postup:

- 1.) Předehřejeme tepelnou komoru na teplotu 130°C
- 2.) Vložíme přípravek se vzorky do tepelné komory
- 3.) Měření průhybů probíhá v intervalech dle tabulky
- 4.) Rychlost ohřevu vzorků v tepelné komoře dle tabulky
- 5.) Při dosažení teploty 250°C měření ukončíme po 5 minutách

Tab. 7: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
Teplota T (°C)	130	130	130	135	140	150	160	170	180	190	200	210	230	250	250
HDPE Neozářený	15	15	27	42	55	60	65	65	115	x	x	x	x	x	x
HDPE 15kGy	7	12	45	50	70	75	120	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 30kGy	10	17	46	50	65	68	80	95	140	x	x	x	x	x	x
HDPE 45kGy	1	2	38	50	55	60	60	62	65	65	70	70	70	78	78
HDPE 66kGy	1	2	38	50	54	59	59	61	64	65	68	68	68	68	68
HDPE 99kGy	7	15	38	45	50	55	57	59	59	60	65	65	65	65	65
HDPE 132kGy	7	14	30	40	45	52	55	57	57	57	58	58	58	60	60
HDPE 165kGy	6	13	25	35	40	49	49	52	52	52	52	52	54	58	58
HDPE 198kGy	7	13	20	30	35	40	40	42	42	42	43	43	48	53	53

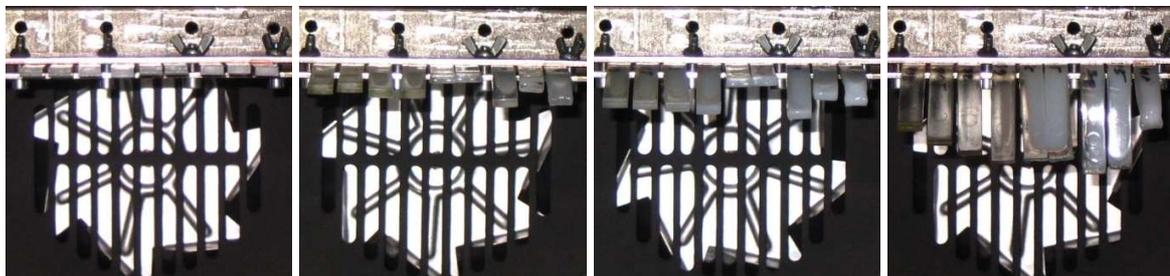


Obr. 57: Závislost průhybu na teplotě

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

HDPE 198, 165, 132, 99, 66, 45, 30, 15kGy a HDPE neozářený.

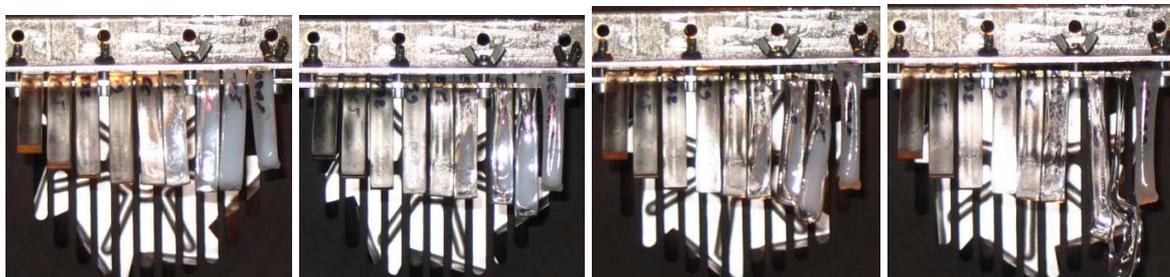


Obr. 58: 0min. 130°C

Obr. 59: 6min. 130°C

Obr. 60: 11min. 130°C

Obr. 61: 16min. 130°C

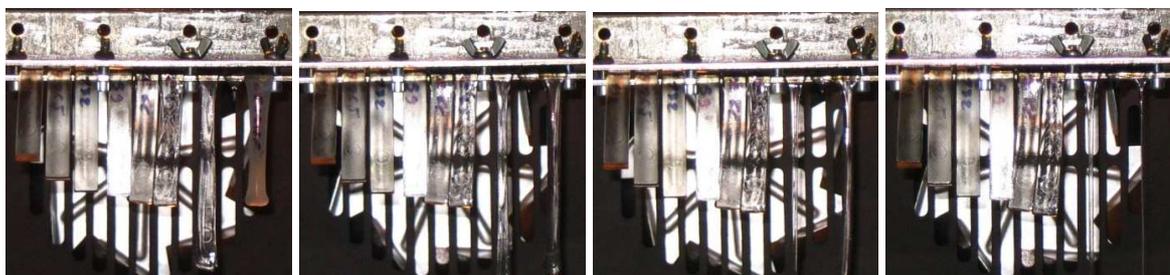


Obr. 62: 21min. 135°C

Obr. 63: 27min. 140°C

Obr. 64: 31min. 150°C

Obr. 65: 36min. 160°C

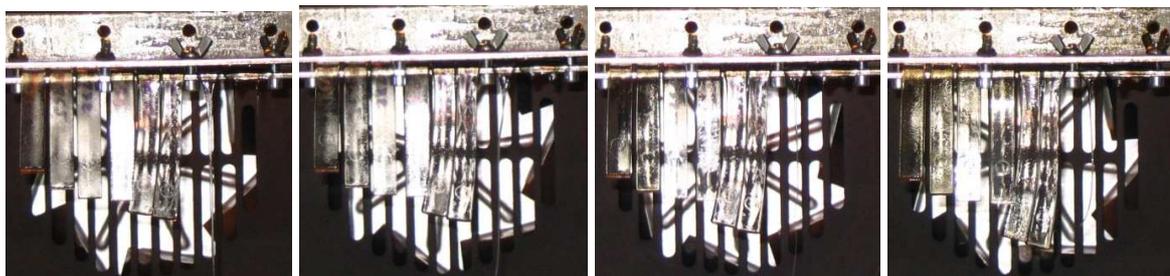


Obr. 66: 41min. 170°C

Obr. 67: 46min. 180°C

Obr. 68: 50min. 190°C

Obr. 69: 56min. 200°C



Obr. 70: 61min. 210°C

Obr. 71: 66min. 230°C

Obr. 72: 71min. 250°C

Obr. 73: 76min. 250°C

Závěr:

Měřením bylo zjištěno, že nízké dávky ozáření nemají velký vliv na zvýšení teplotní odolnosti. Vzorky HDPE ozářené dávkou 45kGy a vyšší zaznamenaly zvýšení tvarové stálosti za zvýšených teplot. Např. HDPE ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 198kGy odolává dvounásobné teplotě než LDPE neozářený, při stejné deformaci.

4.2.2.2 Vertikální měření zborcením

Měření bylo prováděno v tepelné komoře v teplotním rozsahu 130 - 250°C. Kritériem zborcení je ohyb vzorku z vertikální polohy do polohy horizontální. Naměřené hodnoty jsou znázorněny v tabulce 8.

Tab. 8: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Teplota T (°C)	130	130	130	135	140	145	150	160	170	180	200	220	250	250
HDPE Neozářený	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 15kGy	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 30kGy	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 45kGy	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 66kGy	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 99kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 132kGy	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x
HDPE 165kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x
HDPE 198kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

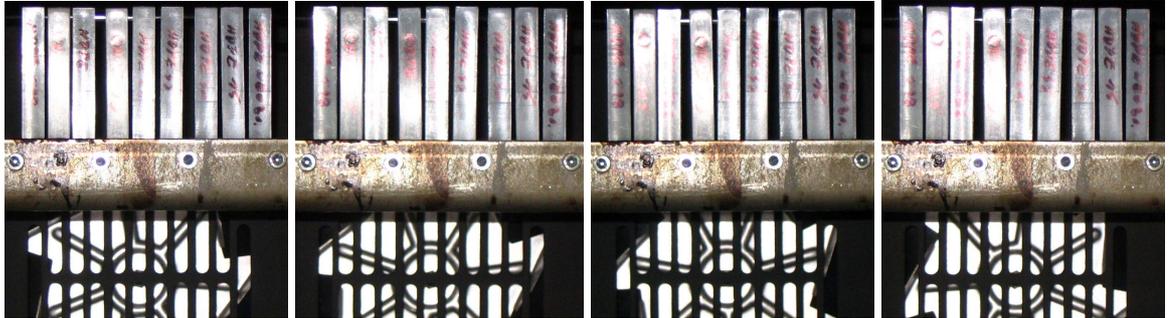
Závěr:

Tato metoda potvrzuje stejné chování materiálů jako předchozí metoda. Potvrzuje dvounásobnou odolnost HDPE 198kGy vůči neozářenému HDPE.

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

HDPE 198, 165, 132, 99, 66, 45, 30, 15kGy a HDPE neozářený.

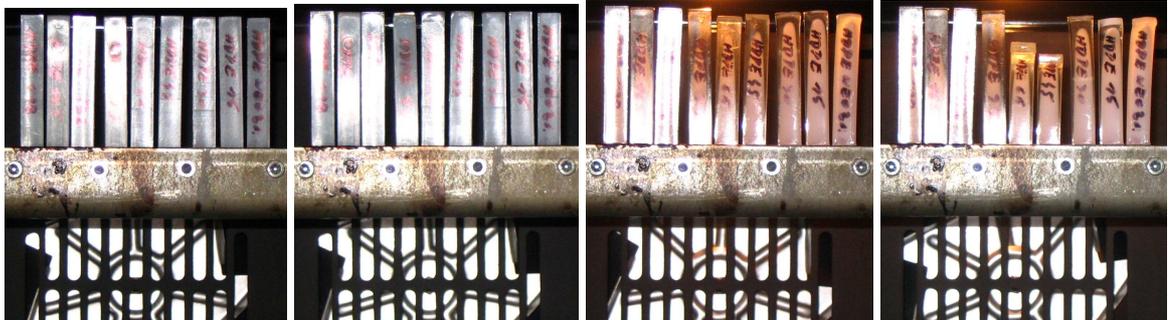


Obr. 74: 0min. 130°C

Obr. 75: 7min. 130°C

Obr. 76: 10min. 130°C

Obr. 77: 14min. 130°C

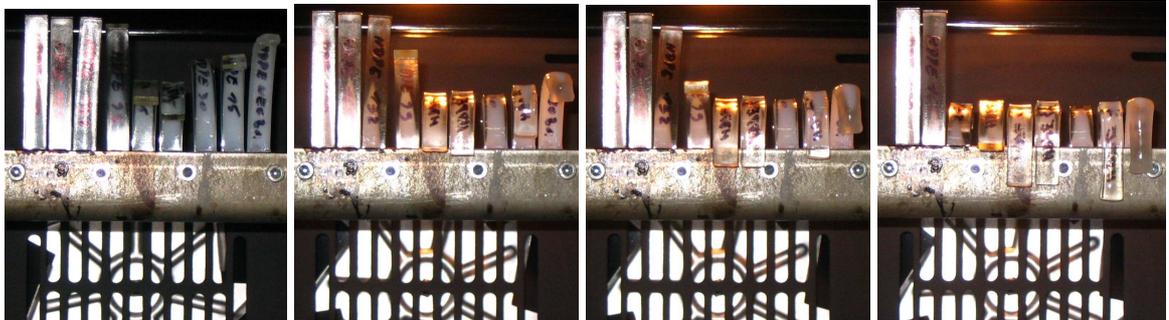


Obr. 78: 20min. 135°C

Obr. 79: 25min. 140°C

Obr. 80: 27min. 145°C

Obr. 81: 28min. 145°C

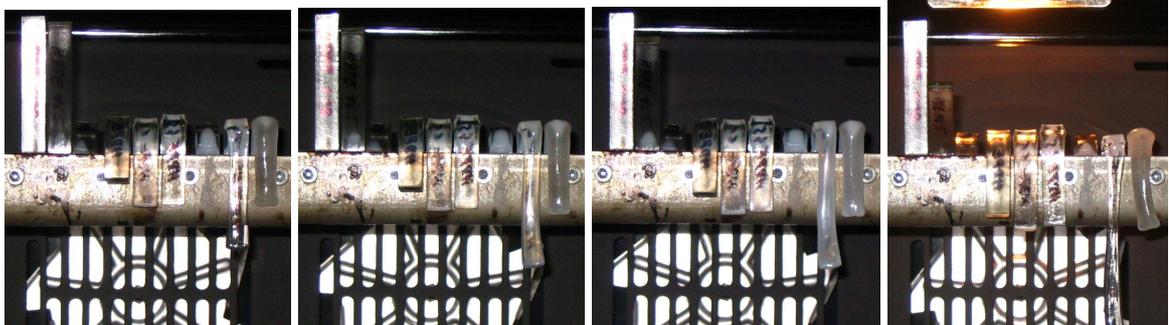


Obr. 82: 29min. 145°C

Obr. 83: 30min. 145°C

Obr. 84: 31min. 150°C

Obr. 85: 32min. 150°C

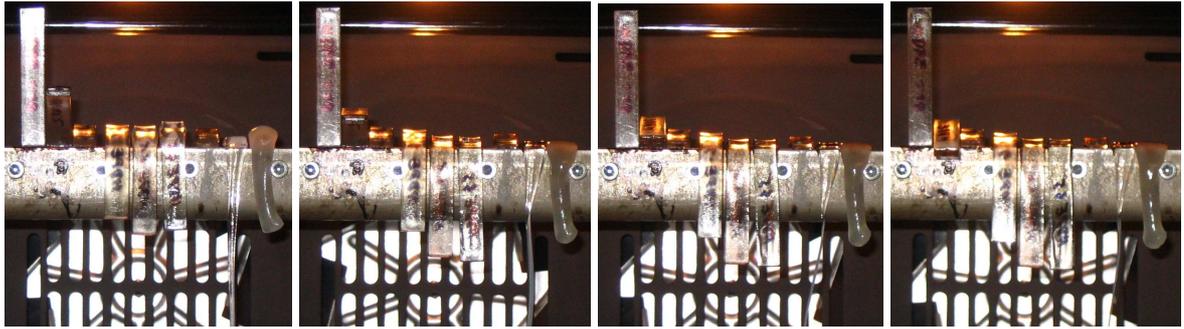
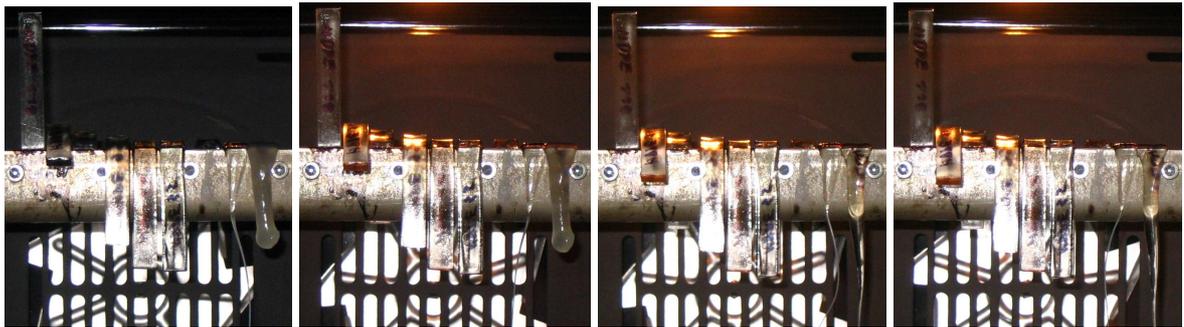
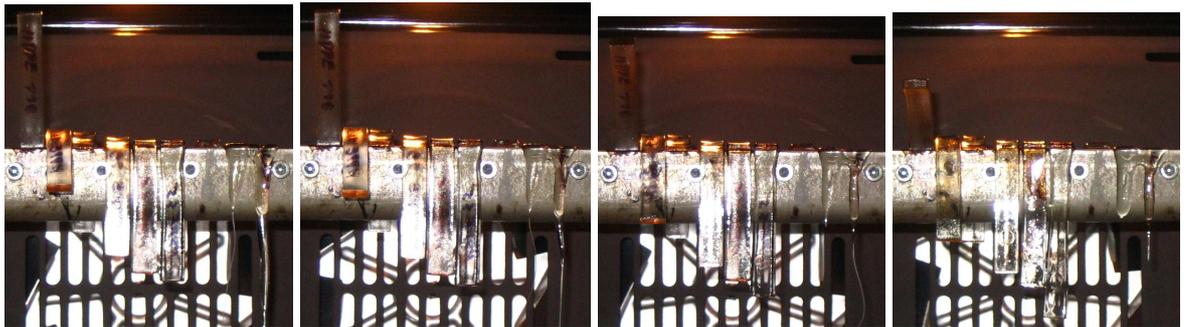


Obr. 86: 33min. 150°C

Obr. 87: 34min. 150°C

Obr. 88: 35min. 150°C

Obr. 89: 37min. 160°C

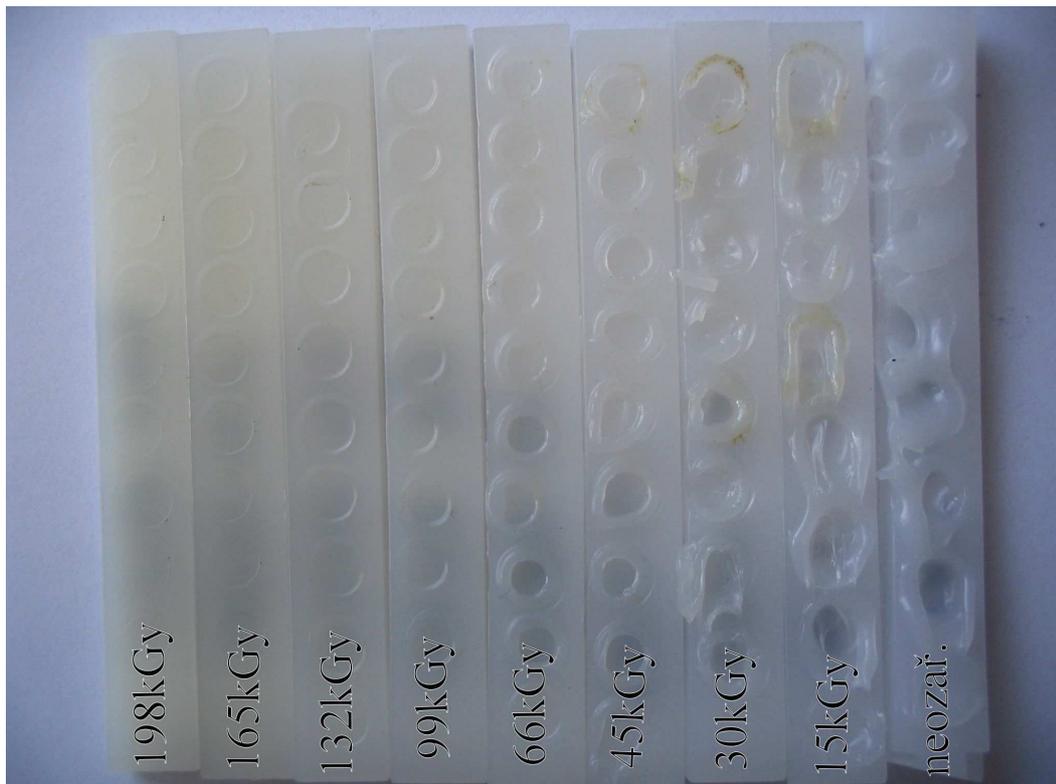
*Obr. 90: 38min. 160°C**Obr. 91: 40min. 160°C**Obr. 92: 42min. 170°C**Obr. 93: 44min. 170°C**Obr. 94: 45min. 170°C**Obr. 95: 47min. 180°C**Obr. 96: 49min. 180°C**Obr. 97: 50min. 180°C**Obr. 98: 53min. 200°C**Obr. 99: 55min. 200°C**Obr. 100: 59min. 220°C**Obr. 101: 64min. 250°C*

4.2.3 Vnikací zkouška

Měření probíhalo na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station. Podstatou zkoušky je vnikání trnu o teplotě 350°C. Měří se hloubka vniku trnu do materiálu za dobu 5 sekund.

Tab. 9: Hloubka vniku do materiálu

	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
HDPE Neozářený	1,50	1,30	1,20	1,30	1,25	1,35	1,40	1,30	1,33	0,09
HDPE 15kGy	0,90	0,85	0,80	0,90	0,90	0,70	0,85	0,90	0,85	0,07
HDPE 30kGy	0,50	0,80	0,70	0,70	0,85	0,70	0,65	0,80	0,71	0,10
HDPE 45kGy	0,60	0,50	0,55	0,60	0,50	0,60	0,40	0,55	0,54	0,06
HDPE 66kGy	0,40	0,50	0,45	0,40	0,45	0,50	0,40	0,50	0,45	0,04
HDPE 99kGy	0,30	0,25	0,35	0,30	0,20	0,25	0,35	0,30	0,29	0,05
HDPE 132kGy	0,05	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,01
HDPE 165kGy	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01
HDPE 198kGy	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01



Obr. 102: Výsledek vnikací zkoušky HDPE

Závěr:

Hloubka vniku je závislá na množství ozáření, neboli na stupni zesíťování HDPE.

4.3 PP

Vzorky PP neozářený, ozářený 15, 30, 45, 60, 90kGy a PP plněný 25% skleněnými vlákny neozářený, ozářený 15, 30, 45, 60, 90kGy podstoupily zkoušku tepelných vlastností v tepelné komoře a na vnikacím přístroji ERSO DIGITAL 2000 A Soldering Station.

4.3.1 Měření v tepelné komoře

Měření proběhlo v tepelné komoře (horkovzdušné troubě značky MORA) v teplotním rozsahu 160 - 250°C. Do vytemperované komory byly vloženy vzorky horizontálně, u kterých se měřil průhyb vzorků v závislosti na teplotním rozsahu. U vertikálního měření bylo měřeno zborcení při teplotě v určitém čase.

4.3.1.1 Horizontální měření průhybu

Úkol: Změřit teplotní odolnost polymerů na základě ohybu zkušebních vzorků

Zařízení: Tepelná komora (horkovzdušná trouba MORA) 50 - 250°C

Přípravek pro jednostranné vetknutí vzorků

Křížový laser Skil

Dílenský úhelník s metrickou stupnicí

Materiál: PP neozářený,

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 15kGy,

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 30kGy,

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 45kGy,

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 60kGy,

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 90kGy,

PP 25%GF neozářený,

PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 15kGy,

PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 30kGy,

PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 45kGy,

PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 60kGy,

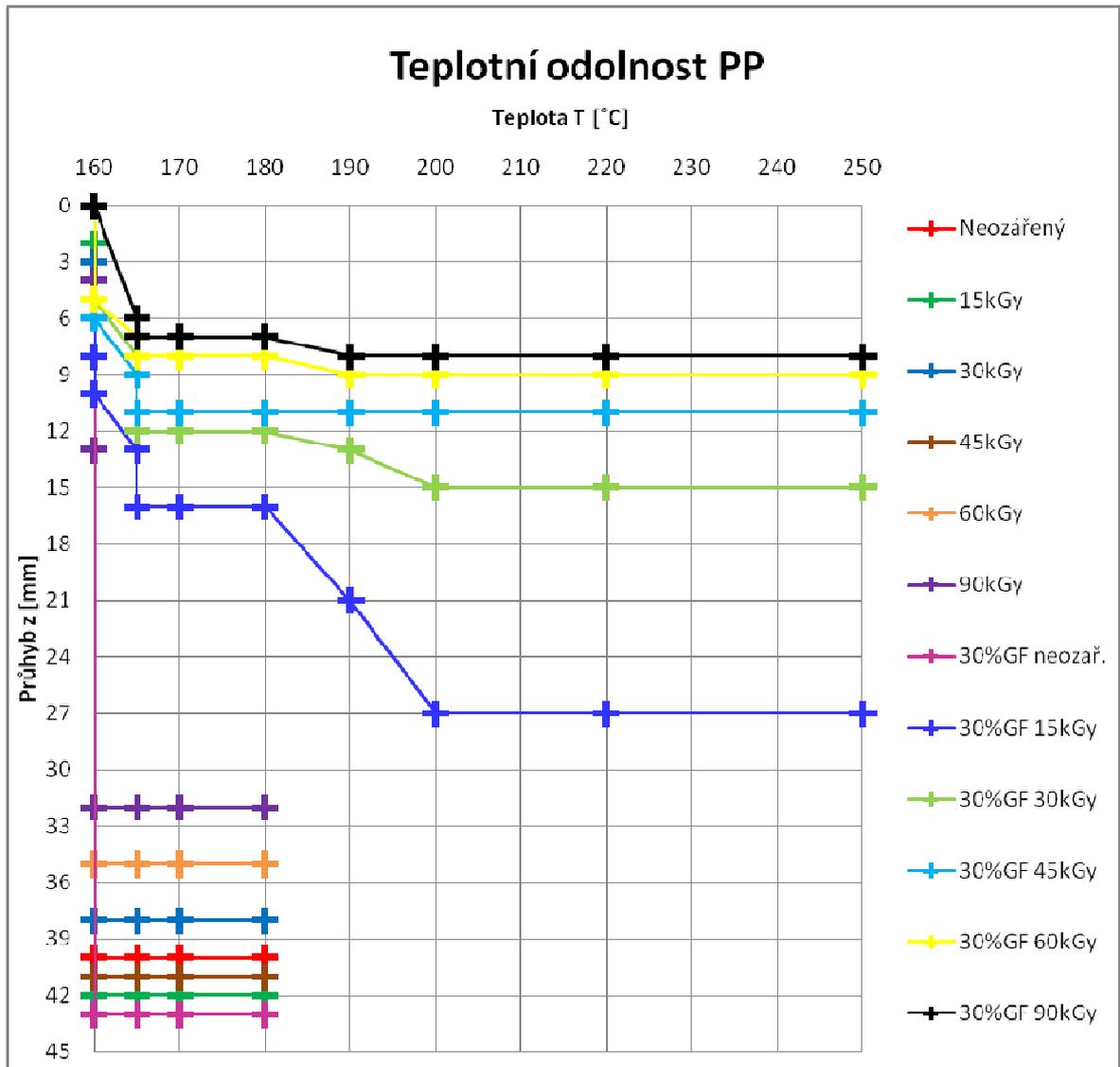
PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 90kGy,

Postup:

- 1.) Předehřejeme tepelnou komoru na teplotu 160°C
- 2.) Vložíme přípravek se vzorky do tepelné komory
- 3.) Měření průhybů probíhá v intervalech dle tabulky
- 4.) Rychlost ohřevu vzorků v tepelné komoře dle tabulky
- 5.) Při dosažení teploty 250°C měření ukončíme po 5 minutách

Tab. 10: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Teplota T (°C)	160	160	160	160	165	165	170	180	190	200	220	250
PP Neozářený	0	0	40	40	40	40	40	40	x	x	x	x
PP 15kGy	0	2	42	42	42	42	42	42	x	x	x	x
PP 30kGy	3	5	38	38	38	38	38	38	x	x	x	x
PP 45kGy	0	5	41	41	41	41	41	41	x	x	x	x
PP 60kGy	0	8	35	35	35	35	35	35	x	x	x	x
PP 90kGy	4	13	32	32	32	32	32	32	x	x	x	x
PP 25%GF Neozářený	0	0	43	43	43	43	43	43	x	x	x	x
PP 25%GF 15kGy	0	0	8	10	13	16	16	16	21	27	27	27
PP 25%GF 30kGy	0	0	5	5	8	12	12	12	13	15	15	15
PP 25%GF 45kGy	0	0	6	6	9	11	11	11	11	11	11	11
PP 25%GF 60kGy	0	0	5	5	7	8	8	8	9	9	9	9
PP 25%GF 90kGy	0	0	0	0	6	7	7	7	8	8	8	8



Obr. 103: Závislost průhybu na teplotě

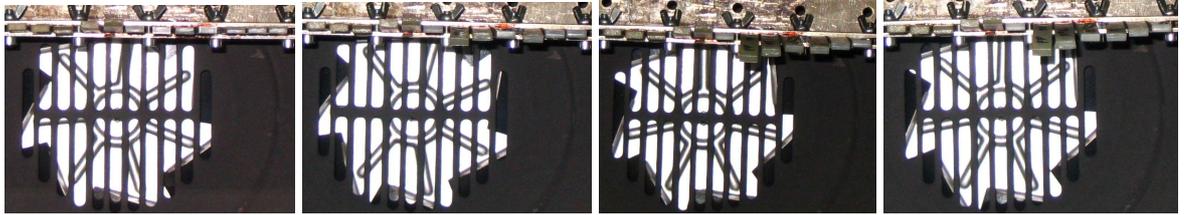
Závěr:

Měřením bylo zjištěno, že ozářený PP nemá o tolik větší teplotní odolnost, než neozářený PP. Zato ozářený PP plněný 25% skleněnými vlákny má mnohem větší teplotní odolnost než neozářený. Např. PP 25%GF ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 90kGy má pětkrát větší teplotní odolnost než neozářený.

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

PP 25%GF 90, 60, 45, 30, 15kGy, neozářený a PP 90, 60, 45, 30, 15kGy, neozářený.



Obr. 104: 0min. 160°C

Obr. 105: 5min. 160°C

Obr. 106: 8min. 160°C

Obr. 107: 10min. 160°C



Obr. 108: 12min. 160°C

Obr. 109: 15min. 160°C

Obr. 110: 18min. 160°C

Obr. 111: 20min. 160°C



Obr. 112: 24min. 165°C

Obr. 113: 25min. 165°C

Obr. 114: 28min. 165°C

Obr. 115: 30min. 165°C



Obr. 116: 33min. 170°C

Obr. 117: 35min. 170°C

Obr. 118: 37min. 180°C

Obr. 119: 40min. 180°C



Obr. 120: 42min. 190°C

Obr. 121: 45min. 190°C

Obr. 122: 48min. 200°C

Obr. 123: 50min. 200°C



Obr. 124: 52min. 220°C

Obr. 125: 53min. 220°C

Obr. 126: 55min. 220°C

Obr. 127: 60min. 250°C

4.3.1.2 Vertikální měření zborcením

Měření bylo prováděno v tepelné komoře v teplotním rozsahu 160 - 250°C. Kritériem zborcení je ohyb vzorku z vertikální polohy do polohy horizontální. Naměřené hodnoty jsou znázorněny v tabulce 11.

Tab. 11: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě

Čas t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	42	45	50	55	60	65	70
Teplota T (°C)	160	160	160	165	165	170	175	180	185	185	190	200	210	230	250
PP Neozářený	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 15kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 30kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 45kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 60kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 90kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x
PP 25%GF Neozář	o	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
PP 25%GF 15kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PP 25%GF 30kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PP 25%GF 45kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PP 25%GF 60kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PP 25%GF 90kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

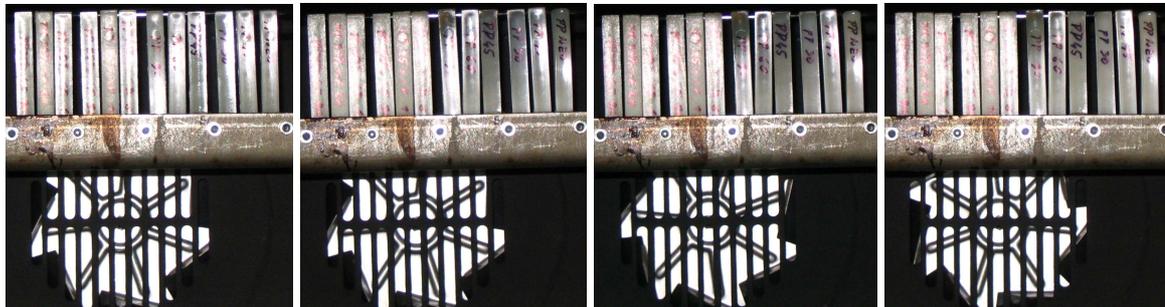
Závěr:

PP ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 90kGy má o 35% větší teplotní odolnost než neozářený. PP 25%GF ozářený má mnohem větší teplotní odolnost, než neozářený PP 25%GF.

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

PP 25%GF 90, 60, 45, 30, 15kGy, neozářený a PP 90, 60, 45, 30, 15kGy, neozářený.

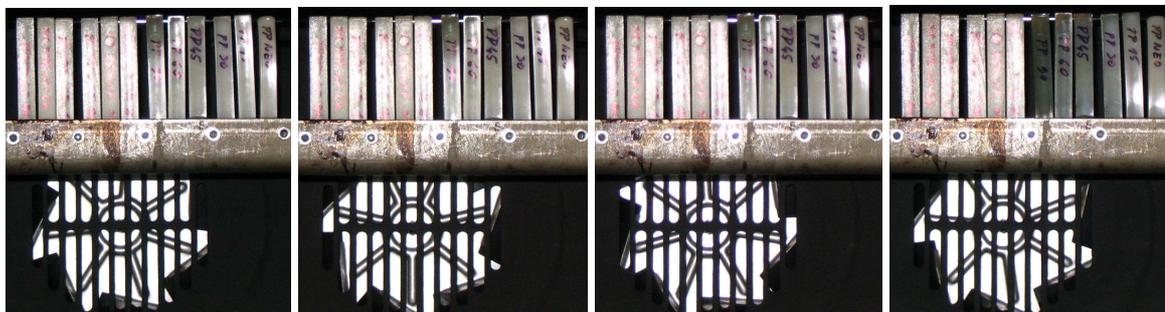


Obr. 128: 0min. 160°C

Obr. 129: 5min. 160°C

Obr. 130: 10min. 160°C

Obr. 131: 15min. 160°C

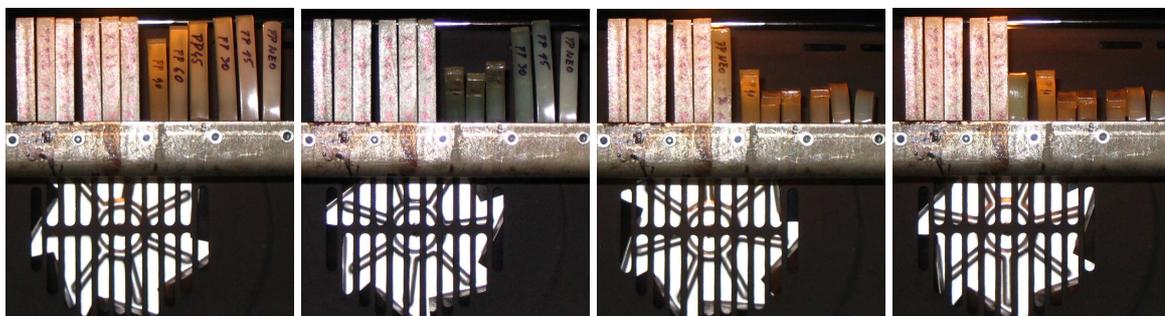


Obr. 132: 20min. 165°C

Obr. 133: 25min. 165°C

Obr. 134: 30min. 170°C

Obr. 135: 35min. 175°C

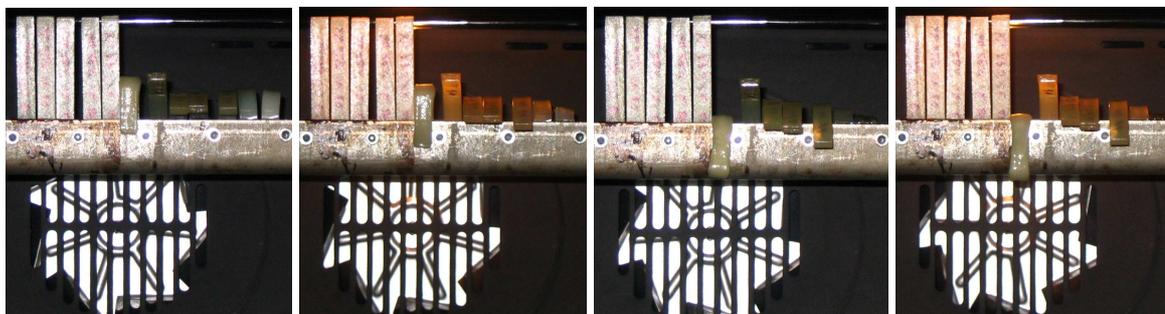


Obr. 136: 37min. 180°C

Obr. 137: 40min. 180°C

Obr. 138: 42min. 185°C

Obr. 139: 43min. 185°C

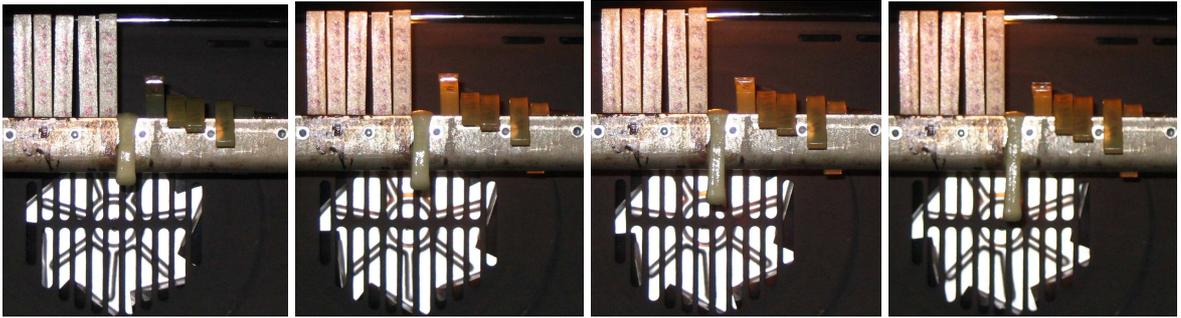


Obr. 140: 45min. 185°C

Obr. 141: 47min. 190°C

Obr. 142: 50min. 190°C

Obr. 143: 52min. 200°C

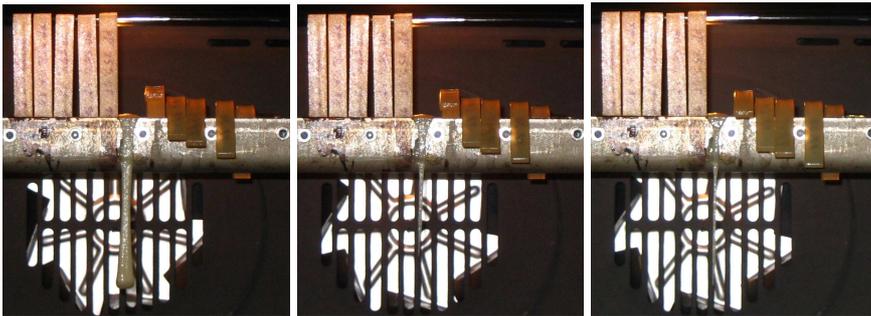


Obr. 144: 55min. 200°C

Obr. 145: 57min. 210°C

Obr. 146: 60min. 210°C

Obr. 147: 62min. 230°C



Obr. 148: 65min. 230°C

Obr. 149: 67min. 250°C

Obr. 150: 70min. 250°C

4.3.2 Vnikací zkouška

Měření probíhalo na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station. Podstatou zkoušky je vnikání trnu o teplotě 350°C. Měří se hloubka vniku trnu do materiálu za dobu 5 sekund.

Tab. 12: Hloubka vniku do materiálu PP

	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
PP Neozářený	1,10	1,20	1,00	0,90	0,95	1,00	1,10	1,15	1,05	0,10
PP 15kGy	0,20	0,25	0,25	0,30	0,25	0,25	0,22	0,25	0,25	0,03
PP 30kGy	0,10	0,10	0,13	0,15	0,10	0,10	0,09	0,12	0,11	0,02
PP 45kGy	0,08	0,11	0,07	0,08	0,09	0,08	0,10	0,10	0,09	0,01
PP 60kGy	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,01
PP 90kGy	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00

Tab. 13: Hloubka vniku do materiálu PP 25%GF

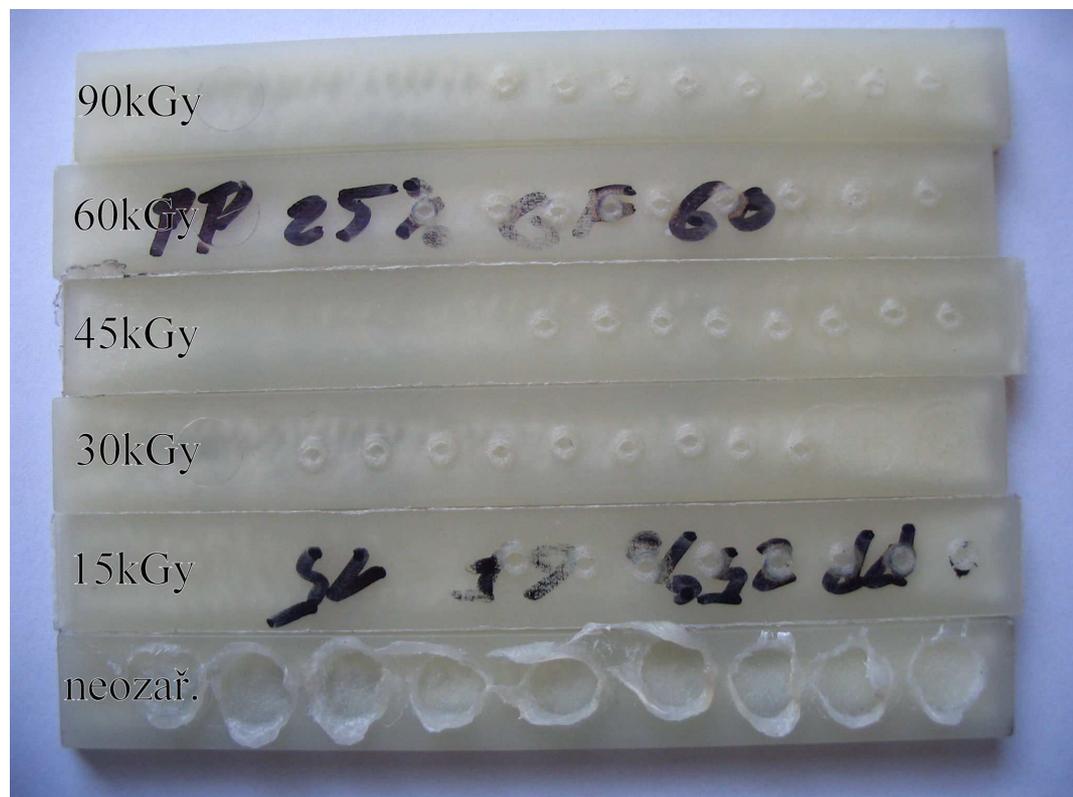
	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
PP 25%GF Neozářený*	0,25	0,30	0,50	0,50	0,35	0,37	0,40	0,42	0,39	0,08
PP 25%GF 15kGy	1,10	1,20	1,25	1,15	1,20	1,10	1,30	1,25	1,19	0,07
PP 25%GF 30kGy	0,85	0,80	0,70	0,75	0,80	0,90	0,85	0,80	0,81	0,06
PP 25%GF 45kGy	0,50	0,70	0,60	0,55	0,65	0,70	0,60	0,55	0,61	0,07
PP 25%GF 60kGy	0,60	0,55	0,70	0,60	0,50	0,60	0,70	0,50	0,59	0,07
PP 25%GF 90kGy	0,40	0,50	0,60	0,55	0,50	0,45	0,50	0,50	0,50	0,06

Závěr:

Hloubka vniku je závislá na množství ozáření, neboli na stupni zesíťování PP.



Obr. 151: Výsledek vnikací zkoušky PP



Obr. 152: Výsledek vnikací zkoušky PP 25%GF

4.4 PA 6

Vzorky PA6 neozářený, ozářený 66, 99, 132kGy podstoupily zkoušku tepelných vlastností v tepelné komoře a na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station.

4.4.1 Měření v tepelné komoře

Měření proběhlo v tepelné komoře (horkovzdušné troubě značky MORA) v teplotním rozsahu 215 - 250°C. Do vytemperované komory byly vloženy vzorky horizontálně, u kterých se měřil průhyb vzorků v závislosti na teplotním rozsahu. U vertikálního měření bylo měřeno zborcení při teplotě v určitém čase.

4.4.1.1 Horizontální měření průhybu

Úkol: Změřit teplotní odolnost polymerů na základě ohybu zkušebních vzorků

Zařízení: Tepelná komora (horkovzdušná trouba MORA) 50 - 250°C

Přípravek pro jednostranné vetknutí vzorků

Křížový laser Skil

Dílenský úhelník s metrickou stupnicí

Materiál: PA6 s 5% síťovacího činidla neozářený,

PA6 s 5% síťovacího činidla ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 66kGy,

PA6 s 5% síťovacího činidla ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 99kGy,

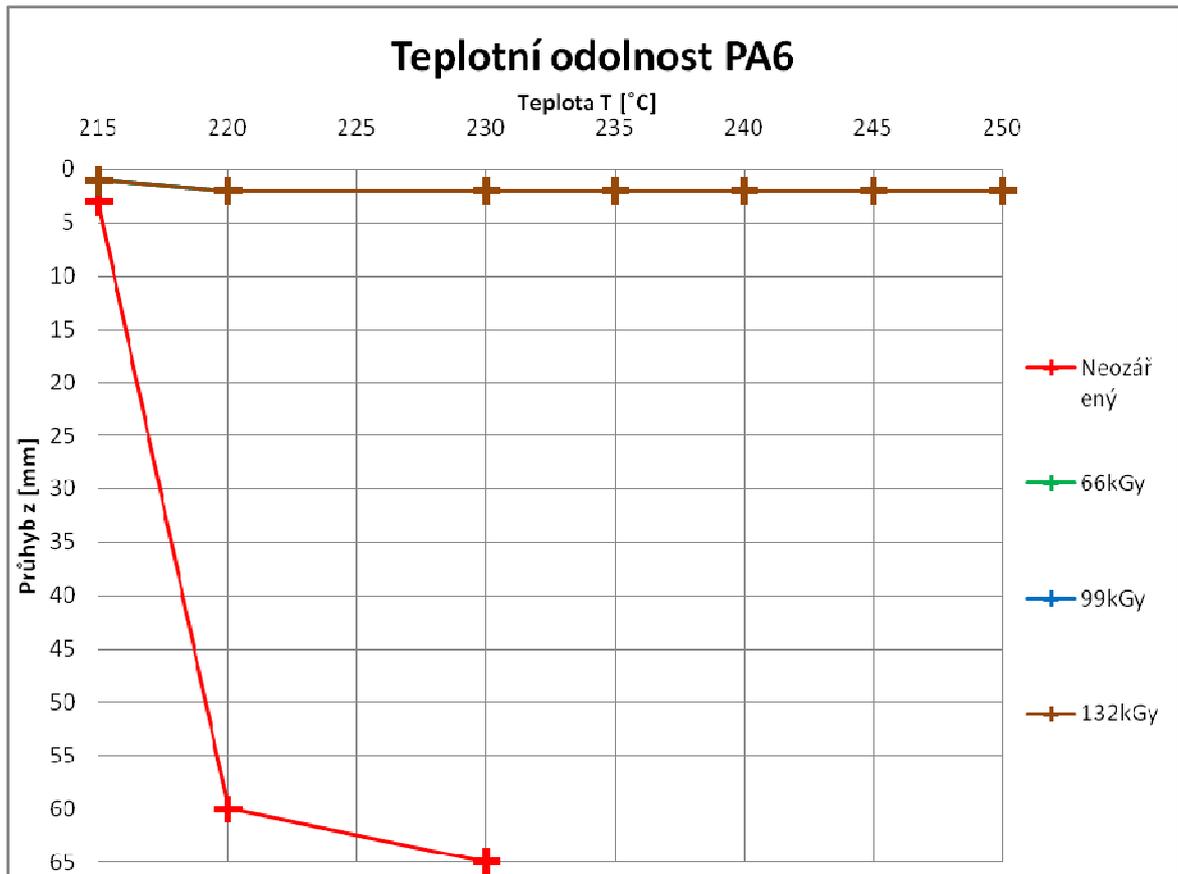
PA6 s 5% síťovacího činidla ozářený β zář. , energií 10MeV, dávkou 132kGy,

Postup:

- 1.) Předehřejeme tepelnou komoru na teplotu 215°C
- 2.) Vložíme přípravek se vzorky do tepelné komory
- 3.) Měření průhybů probíhá v intervalech dle tabulky
- 4.) Rychlost ohřevu vzorků v tepelné komoře dle tabulky
- 5.) Při dosažení teploty 250°C měření ukončíme po 5 minutách

Tab. 14: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase

Čas t (min)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Teplota T (°C)	215	220	230	230	235	240	245	250	250	250
PA6 5% s.č. Neozářený	3	60	65	x	x	x	x	x	x	x
PA6 5% s.č. 66kGy	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PA6 5% s.č. 99kGy	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
PA6 5% s.č. 132kGy	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2



Obr. 153: Závislost průhybu na teplotě

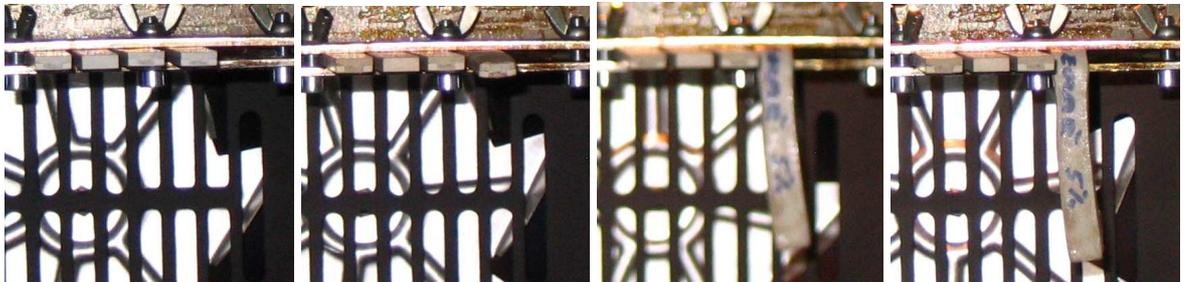
Závěr:

Měřením bylo zjištěno, že ozářený PA6 má vyšší teplotní odolnost než neozářený PA6.

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

PA6 – 132, 99, 66kGy a PA6 neozářený

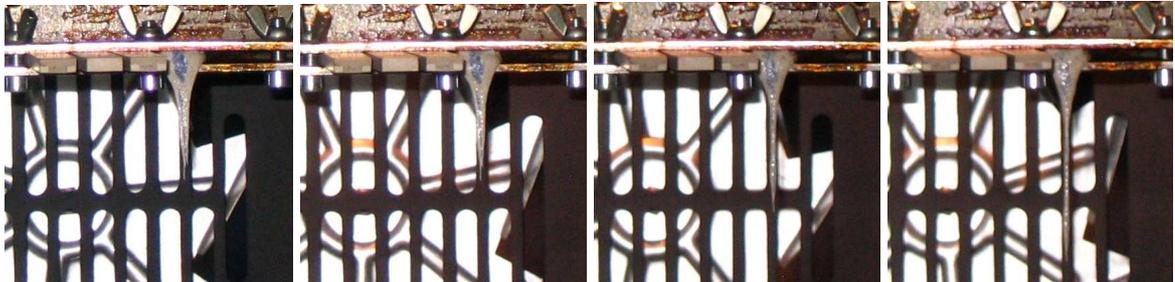


Obr. 154: 0min. 215°C

Obr. 155: 15min. 215°C

Obr. 156: 19min. 220°C

Obr. 157: 24min. 230°C



Obr. 158: 29min. 230°C

Obr. 159: 34min. 235°C

Obr. 160: 39min. 240°C

Obr. 161: 44min. 245°C



Obr. 162: 49min. 250°C

4.4.1.2 Vertikální měření zborcením

Měření bylo prováděno v tepelné komoře v teplotním rozsahu 215 - 250°C. Kritériem zborcení je ohyb vzorku z vertikální polohy do polohy horizontální. Naměřené hodnoty jsou znázorněny v tabulce 15.

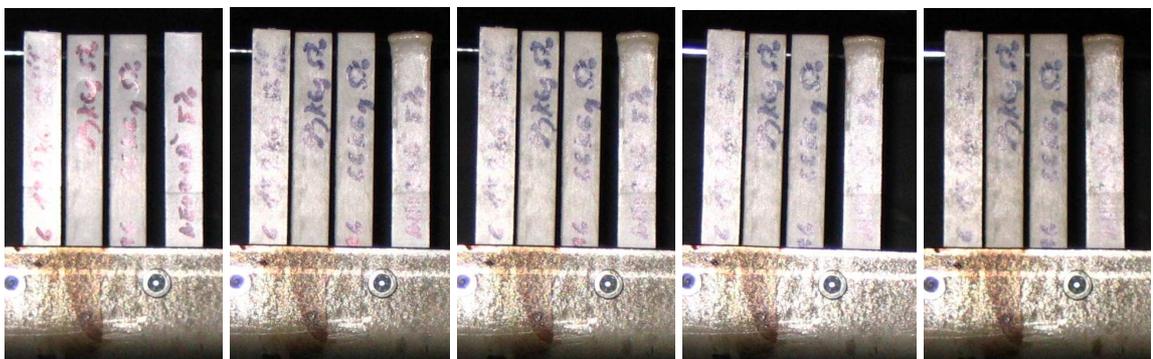
Tab. 15: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě

Čas t (min)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
Teplota T (°C)	215	220	220	225	225	230	235	240	240	250	250
PA6 5% s.č. Neozářený	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x
PA6 5% s.č. 66kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PA6 5% s.č. 99kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
PA6 5% s.č. 132kGy	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zleva:

PA6 – 132, 99, 66kGy a PA6 neozářený



Obr. 163:

0min. 215°C

Obr. 164:

5min. 215°C

Obr. 165:

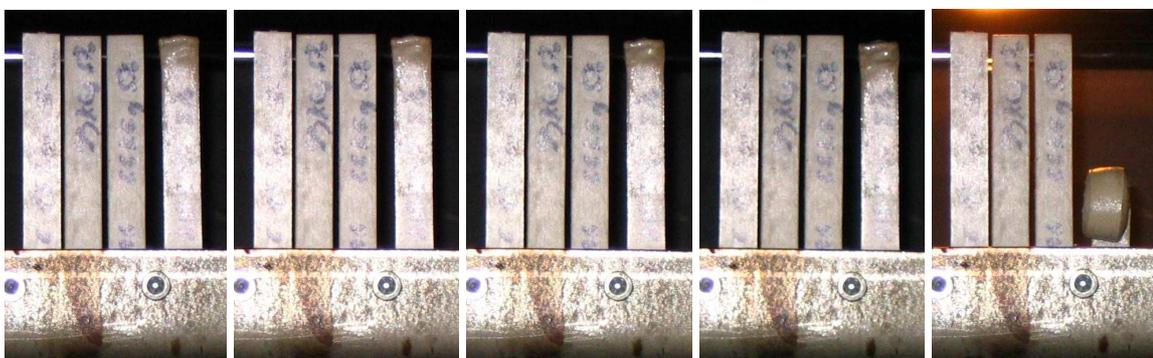
10min. 215°C

Obr. 166:

15min. 215°C

Obr. 167:

20min. 220°C



Obr. 168:

25min. 220°C

Obr. 169:

30min. 225°C

Obr. 170:

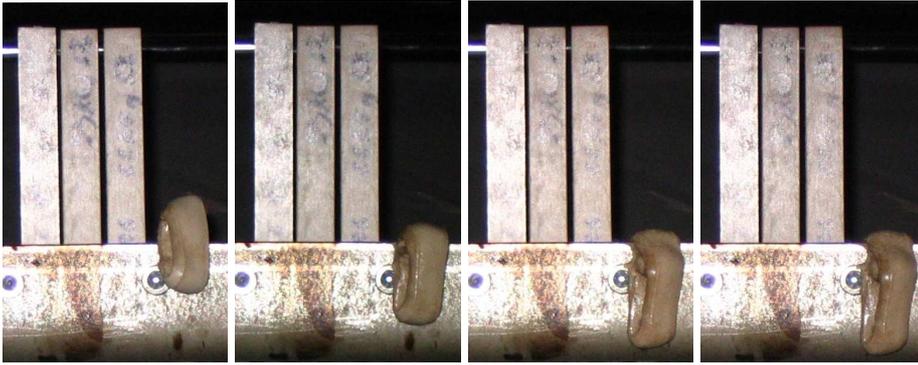
35min. 225°C

Obr. 171:

41min. 230°C

Obr. 172:

44min. 235°C

**Obr. 173:**

47min. 240°C

Obr. 174:

54min. 240°C

Obr. 175:

60min. 250°C

Obr. 176:

65min. 250°C

Závěr:

Tato metoda potvrzuje stejné chování materiálů jako předchozí metoda.

4.4.2 Vnikací zkouška

Měření probíhalo na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station. Podstatou zkoušky je vnikání trnu o teplotě 350°C. Měří se hloubka vniku trnu do materiálu za dobu 5 sekund.

Tab. 16: Hloubka vniku do materiálu

	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
PA6 5% s.č. Neozářený	1,60	1,70	1,65	1,80	1,50	1,85	1,70	1,80	1,70	0,11
PA6 5% s.č. 66kGy	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
PA6 5% s.č. 99kGy	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
PA6 5% s.č. 132kGy	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00

**Obr. 177:** Výsledek vnikací zkoušky

Závěr:

Hloubka vniku je patrná pouze u neozářeného PA6, u ozářeného PA6 je vnik nepatrný.

4.5 PA6.6

Vzorky PA6.6 neozářený, ozářený 15, 30, 45, 66, 99, 132, 165, 198kGy podstoupily zkoušku tepelných vlastností v tepelné komoře a na vnikacím přístroji ERSa DIGITAL 2000 A Soldering Station.

4.5.1 Měření v tepelné komoře

Měření proběhlo v tepelné komoře (elektrická odporová pec MIWYcalor K model V30) v teplotním rozsahu 270 - 330°C. Do vytemperované komory byly vloženy vzorky horizontálně, byl měřen maximální ohyb při určité teplotě v čase.

4.5.1.1 Horizontální měření průhybu

Úkol: Změřit teplotní odolnost polymerů na základě ohybu zkušebních vzorků

Zařízení: Tepelná komora (elektrická odporová pec MIWYcalor K model V30) m. 1260°C

Materiál: PA6.6 neozářený,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 15kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 30kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 45kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 66kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 99kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 132kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 165kGy,

PA6.6 ozářený β zářením, energií 10MeV, dávkou 198kGy,

Postup:

- 1.) Předehřejeme tepelnou komoru na teplotu 270°C
- 2.) Vložíme přípravek se vzorky do tepelné komory
- 3.) Měření maximálního ohybu a zápis teploty a času
- 4.) Rychlost ohřevu vzorků v tepelné komoře dle tabulky

Tab. 17: Naměřené hodnoty

Čas t (min)	5	10	20	25	30	35
Teplota T (°C)	270	280	290	300	300	330
PA6.6 Neozářený	x	x	x	x	x	x
PA6.6 15kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 30kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 45kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 66kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 99kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 132kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 165kGy	o	o	o	o	o	x
PA6.6 198kGy	o	o	o	o	o	x

Fotografická dokumentace:

Vzorky v obrázcích jsou uspořádány zepředu:

PA6.6 – 198, 165, 132, 99, 66, 45, 30, 15kGy a PA6.6 neozářený



Obr. 178: 0min. 270°C



Obr. 179: 9min. 280°C



Obr. 180: 12min. 280°C



Obr. 181: 20min. 290°C



Obr. 182: 27min. 300°C



Obr. 183: 36min. 330°C

Závěr:

Měřením bylo zjištěno, že ozářený PA6.6 dosáhl vyšší teplotní odolnosti, než neozářený PA6.6

4.5.2 Vnikací zkouška

Měření probíhalo na vnikacím přístroji ERSА DIGITAL 2000 A Soldering Station. Podstatou zkoušky je vnikání trnu o teplotě 350°C. Měří se hloubka vniku trnu do materiálu za dobu 5 sekund.

Tab. 18: Hloubka vniku do materiálu

	1	2	3	4	5	6	7	8	v (mm)	s (mm)
PA6.6 Neozářený	1,80	2,00	1,90	2,00	2,10	2,00	2,10	1,90	1,98	0,10



Obr. 184: Výsledek vnikací zkoušky

Závěr:

U této zkoušky bylo možno změřit jen neozářený PA6.6, u ozářeného PA6.6 hodnoty vniku byly nezměřitelné.

ZÁVĚR

Zkoumáním termomechanických vlastností bylo zjištěno, že ozařování polymerů má velký vliv na teplotní odolnost materiálů. Vysokoenergetické záření β vyvolá v polymeru chemické reakce, polymer částečně zesílí. Podle využití v praxi se zvolí materiál, který bude splňovat všechny požadavky pro správnou funkci. Ozařováním levných a snadno dostupných polymerů, získáváme takové vlastnosti, které nám poskytují mnohem dražší a hůře dostupné polymery. Největší výhodou je, že síťování zářením β je konečnou operací, která nemění tvar ani rozměry, tzn. že linky pro výrobu zůstávají stále stejné. Podle dávky ozáření určujeme vlastnosti výsledného materiálu. Ozařované polymery si stále hledají nová odvětví pro využití.

LDPE neozářený z dlouhodobého hlediska odolává teplotám do 70°C. Po 30 minutách při teplotě 110°C jsou tvarové deformace jak ozářených tak neozářeného LDPE poměrně malé. Při teplotě 130°C LDPE neozářený, ozářený 15, 30kGy začíná téct. Při teplotě 210°C začíná téct LDPE ozářený 45kGy a při 230°C LDPE ozářený 66kGy. LDPE ozářený 99, 132, 165, 198kGy si zachoval i při teplotě 250°C svůj tvar. Nejlepší teplotní odolnost má LDPE ozářený 198kGy.

HDPE neozářený z dlouhodobého hlediska odolává teplotám do 90°C. Po 20 minutách při teplotě 135°C jsou tvarové deformace jak ozářených tak neozářeného HDPE poměrně malé. Při teplotě 150°C HDPE neozářený, ozářený 15, 30, 45, 66kGy začíná téct. Při teplotě 180°C začíná téct HDPE ozářený 66kGy a při 200°C HDPE ozářený 99kGy. HDPE ozářený 132, 165, 198kGy si zachoval i při teplotě 250°C svůj tvar. Nejlepší teplotní odolnost má HDPE ozářený 198kGy.

PP neozářený a PP s 25% GF z dlouhodobého hlediska odolává teplotám do 100°C. Po 10 minutách při teplotě 160°C jsou tvarové deformace jak ozářených tak neozářeného PP poměrně malé. Po 20 minutách při teplotě 160°C vznikají velké tvarové deformace PP jak ozářených tak i neozářeného a neozářeného s 25%GF. Nejlepší teplotní odolnost má PP ozářený 90kGy, který si zachoval tvar do teploty 230°C. PP s 25% GF ozářený 15, 30, 45, 60, 90kGy si zachoval svou tvarovou stálost až do teploty 280°C.

PA6 neozářený z dlouhodobého hlediska odolává teplotám do 90°C. Po 15 minutách při teplotě 215°C jsou tvarové deformace jak ozářených tak neozářeného PA6 malé. Při teplotě 220°C PA6 neozářený ztrácí tvarovou stálost. Ozářené PA6 do teploty 250°C si zachovává svou tvarovou stálost.

PA6.6 neozářený z dlouhodobého hlediska odolává teplotám do 100°C. Teplotní odolnost ozářených PA6.6 jsou mnohonásobně větší než neozářeného PA6.6.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Termická analýzy – teorie, <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor>
(15.3. 2009)
- [2] BLAŽEK, A., Termická analýza, Vydavatelství Praha, SNTL, 1972
- [3] WENDERLICH, B., H.BAUR, B., Heat Capacities of linear High Polymers
- [4] VYAZOVKIN: Model-free Kinetics in Comparison with Traditional Kinetics, Center of Thermal analysis, University of Utah
- [5] Diferenční termická analýza a její využití v elektrotechnologické diagnostice.
Elektrorevue ISSN 1213 – 1539, 2008, <http://www.elektrorevue.cz> (15.3. 2009)
- [6] MACKOVÁ, Iva. *Využití termické analýzy v materiálovém inženýrství*. [s.l.], 2008. 50s.
UTB Zlín. Vedoucí bakalářské práce doc.Mgr.Barbora Lapčíková, Ph.D.
- [7] Polymery : Výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vratislav Ducháček. Praha :
VŠCHT Praha, 1995. 354 s.
- [8] PŘIKRYL, Martin. *Vliv ozářování na vlastnosti polyamidů*. [s.l.], 2008. 142 s.
vedoucí diplomové práce doc.Ing. Miroslav Maňas,Csc.
- [9] Polymery. Karel Veselý. Brno : ČSPCH, 1992. 178 s.
- [10] *MatNet* [online]. 2006 [cit. 2009-03-15]. Dostupný z
WWW:<<http://www.matnet.sav.sk/>>.
- [11] Odolnost plastů a pryží. Břetislav Doležel. Praha : SNTL, 1981. 712 s.
- [12] www.lpm.cz/materiál/údaje

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

t	Čas [min.]
T	Teplota [°C]
z	Průhyb [mm]
v	Vnik (hloubka do materiálu) [mm]
s	Směrodatná odchylka [mm]
o	Materiál si zachovává své mechanické vlastnosti
x	Materiál ztratil své mechanické vlastnosti

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Typické anomálie na ochlazovací křivce	13
Obr. 2: Schéma zapojení termočlánků u DTA.....	14
Obr. 3: Odvození průběhu křivek DTA.....	15
Obr. 4: Termogram štavelanu vápenatého.....	16
Obr. 5: Příklady typů měřících sond pro TMA.....	19
Obr. 6: TMA křivka tepelné roztažnosti sklolaminátu tloušťky 1,5 mm.....	20
Obr. 7: Vliv tepelného namáhání epoxidové pryskyřice na průběh její expanzní křivky....	21
Obr. 8: Uspořádání aparatury TMA.....	21
Obr. 9: Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené tep...	23
Obr. 10: Sít'ování PE elektronovým zářením.....	29
Obr. 11: Charakteristika vlastností v závislosti na dávce ozáření.....	30
Obr. 12: Absorpce kyslíku A rozvětveným polyetylenem při různých teplotách.....	39
Obr. 13: Řetězec ataktického polypropylenu.....	40
Obr. 14: Řetězec izotaktického polypropylenu.....	41
Obr. 15: Řetězec syndiotaktického polypropylenu.....	41
Obr. 16: Absorpce kyslíku A polypropylenem a polyetylenem při teplotě 180°C.....	46
Obr. 17: Vstřikovací stroj Demag- argotech.....	53
Obr. 18: Přípravek do tepelné komory.....	54
Obr. 19: Uchycení přípravku v tepelné komoře – horizontální uchycení.....	55
Obr. 20: Uchycení přípravku v tepelné komoře – vertikální uchycení.....	55
Obr. 21: Grafické znázornění termomechanické analýzy LDPE.....	56
Obr. 22: Závislost průhybu na teplotě.....	58
Obr. 23 - 41: Fotografická dokumentace LDPE – horizontální měření.....	59 - 60
Obr. 42 - 54: Fotografická dokumentace LDPE – vertikální měření.....	61
Obr. 55: Výsledek vnikací zkoušky LDPE.....	62

Obr. 56: Grafické znázornění termomechanické analýzy HDPE.....	63
Obr. 57: Závislost průhybu na teplotě.....	65
Obr. 58 - 73: Fotografická dokumentace HDPE – horizontální měření.....	66
Obr. 74 - 101: Fotografická dokumentace HDPE – vertikální měření.....	68 - 69
Obr. 102: Výsledek vnikací zkoušky HDPE.....	70
Obr. 103: Závislost průhybu na teplotě.....	73
Obr. 104 - 127: Fotografická dokumentace PP – horizontální měření.....	74
Obr. 128 - 150: Fotografická dokumentace PP – vertikální měření.....	76 - 77
Obr. 151: Výsledek vnikací zkoušky PP.....	79
Obr. 152: Výsledek vnikací zkoušky PP 25%GF.....	79
Obr. 153: Závislost průhybu na teplotě.....	81
Obr. 154 - 162: Fotografická dokumentace PA6 – horizontální měření.....	82
Obr. 163 - 176: Fotografická dokumentace PA6 – vertikální měření.....	83 - 84
Obr. 177: Výsledek vnikací zkoušky.....	84
Obr. 178 - 183: Fotografická dokumentace PA6.6 – horizontální měření.....	86
Obr. 184: Výsledek vnikací zkoušky.....	87

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Vybrané, komerčně využitelné aplikace.....	30
Tab. 2: Produkty pyrolýzy polyetyleny při 360°C až 475°C.....	38
Tab. 3: Těkavé produkty termooxidace polypropyleny při 150°C.....	45
Tab. 4: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase LDPE	58
Tab. 5: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě LDPE.....	60
Tab. 6: Hloubka vniku do materiálu LDPE.....	62
Tab. 7: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase HDPE.....	65
Tab. 8: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě HDPE.....	67
Tab. 9: Hloubka vniku do materiálu HDPE.....	70
Tab. 10: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase PP.....	72
Tab. 11: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě PP.....	75
Tab. 12: Hloubka vniku do materiálu PP.....	78
Tab. 13: Hloubka vniku do materiálu PP 25%GF.....	78
Tab. 14: Naměřené hodnoty průhybů v závislosti na teplotě a čase PA6.....	81
Tab. 15: Zborcení vzorků v závislosti na čase a teplotě PA6.....	83
Tab. 16: Hloubka vniku do materiálu PA6.....	84
Tab. 17: Naměřené hodnoty PA6.6.....	86
Tab. 18: Hloubka vniku do materiálu PA6.6.....	87

SEZNAM PŘÍLOH

P I	Přípravek do tepelné komory sestava
P II	Přípravek do tepelné komory výkres I
P III	Přípravek do tepelné komory výkres II
P IV	Přípravek do tepelné komory výkres III
P V	Perkin Elmer TMA
P VI	Vnikací přístroj Ersa Digital 2000 A Soldering Station
P VII	Pec MIWYcalor K v30

PŘÍLOHA P I: PŘÍPRAVEK DO TEPELNÉ KOMORY SESTAVA

PŘÍLOHA P II: PŘÍPRAVEK DO TEPELNÉ KOMORY VÝKRES I

PŘÍLOHA P III: PŘÍPRAVEK DO TEPELNÉ KOMORY VÝKRES II

PŘÍLOHA P IV: PŘÍPRAVEK DO TEPELNÉ KOMORY VÝKRES III

PŘÍLOHA P V: PERKIN ELMER TMA

Technické parametry:

Posuv měřicí jednotky: ± 12 mm (0 do 24 mm)

Síla vyvolaná hrotem: -6500 – 8000 mN

Rychlost ohřevu: 0,1 – 100 °C/min

Kruhový průřez jehly: 1 mm²

Rozsah teplot: 70 °C – 1000 °C

Chlazení: kapalný dusík, vzduch

Vyhodnocovací program na PC

Použití:

Termomechanický analyzátor využívá vysoko rozlišovací snímač řídicího systému, jenž je schopen poskytovat stálé zatížení bez ohledu na rozměrovou změnu. Slouží pro určování modulu v tlaku, penetrace a lineárního součinitele roztažnosti popřípadě smrštění. Vhodné pro kaučuk, elastomery a termoplasty. Touto metodou není možné měřit taveninu.

Postup měření:

Vložení vzorku (obdélníková tyčinka 4 x 10 x 10mm) do zařízení. Nastavení konstantního zatížení silou 10 N. Předehřev na 50 °C a výdrž na této teplotě 1 min. Následuje ohřev od 50 do 400 °C rychlostí 20 °C/min. SW program vyhodnotí závislost hloubky průniku na teplotě.



Perkin Elmer TMA

PŘÍLOHA P VI: VNIKACÍ PŘÍSTROJ ERSÁ DIGITAL 2000 A SOLDERING STATION

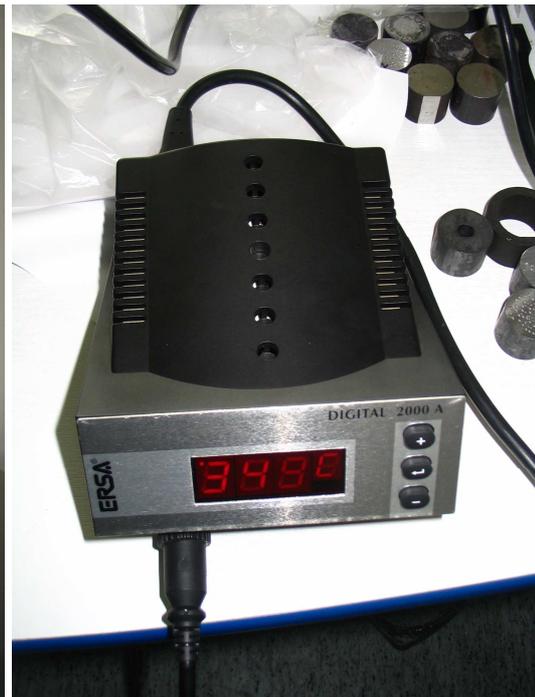
Přístroj pro měření hloubky vniku jehly o teplotě 350°C a průměru 5,2 resp. 2,1 mm.

Postup měření:

- Nastavíme nulovou hladinu na podložku přístroje,
- zvedneme závaží,
- vložíme vzorek,
- spustíme závaží,
- stopneme čas 5s,
- po 5s odečteme hloubku vniku na číselníku s přesností 0,01mm.



ERSA DIGITAL 2000A - měřicí přístroj



ERSA DIGITAL 2000A - stanice

PŘÍLOHA P VII: PEC MIWYCALOR K V30

Určení:

K výpalu zboží v oxidačním prostředí s růstem teplot do T_{\max}

Technické údaje:

Maximální teplota	1260°C
Vnitřní výška	300 mm
Vnitřní šířka	300 mm
Vnitřní hloubka	300 mm
Vnější výška	810 mm
Vnější šířka (bez ovládací jednotky)	800 mm
Vnější hloubka	770 mm
Hmotnost	200 kg
Užitný objem	27 dm ³
Počet vytápěných stěn	2
Instalovaný příkon	3,3 kW
Síťové napětí/ frekvence	230V/50Hz
Typ termočlánku	PtRh-Pt
Regulace teploty	Programovatelný regulátor MIWY TS 1300



Pec MIWYcalor K v30