

Vliv radiačního síťování na vlastnosti vybraných polymerů

Bc. Schindlerová Lucie

Diplomová práce
2010/2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie SCHINDLEROVÁ**
Osobní číslo: **T09702**
Studijní program: **N 3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**

Téma práce: **Vliv radiačního síťování na vlastnosti vybraných polymerů**

Zásady pro vypracování:

- 1. vypracujte literární rešerži na dané téma**
- 2. vyberte vhodné typy polymerů**
- 3. po ozáření proveďte měření vybraných vlastností**
- 4. vyhodnoťte výsledky měření**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ducháček V.: Polymerý – výroba, vlastnosti, zpracování, použití

GROENEWOUD, W. Characterisation of polymers by thermal analysis

WUNDERLICH, Bernhard. Thermal analysis of polymeric materials

Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Zdeněk Holík

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

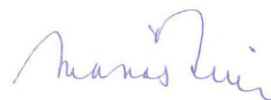
Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2011

Ve Zlíně dne 11. ledna 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně5.5.2011

.....Schindlerová

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

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

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

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

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

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

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu radiačního síťování na tepelné vlastnosti polymerů.

V teoretické části práce se seznámíme se základním rozdělením plastů, jejich vlastnostmi, výrobou a také s radiačním síťováním a s termickými analýzami.

Praktická část diplomové práce popisuje použité materiály, měřicí zařízení a vlastní měření. Praktická část dále vyhodnocuje vliv radiačního síťování na termální vlastnosti (neozářených a ozářených materiálů).

Klíčová slova:

polymery, ionizační záření, měření tepelných vlastností, radiační síťování, termická analýza

ABSTRACT

The diploma thesis concentrates on a study of the influence of radiation crosslinking on the thermal properties of polymers.

The theoretical part deals with the division of plastics, properties and production and also with the radiation crosslinking and with thermal analysis.

The practical part describes the materials used, measuring devices and the self-test. The practical part evaluates of the influence of radiation crosslinking on thermal properties (non-irradiated and irradiated test materials).

Keywords:

Polymers, ionizing radiation, measure thermal properties, radiation crosslinking, thermal analysis

Chtěla bych poděkovat především vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Zdeňkovi Holíkovi za pomoc a cenné rady při psaní mé diplomové práce.

Také bych chtěla poděkovat Ing. Michalovi Daňkovi za připomínky a poskytnutí studijních materiálů. Dále mé poděkování patří firmě PTS Plastic Technologie Service za poskytnutý zkušební materiál a firmě BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG za provedení ozáření těchto materiálů.

Mé poděkování dále patří panu doc. Ing. Petrovi Slobodianovi Ph.D za poskytnutí použití měřících přístrojů pro tuto práci a jeho odborné pomoci a také Ing. Martině Hřibové Ph.D za její ochotu a odborné konzultace. Panu doc. Ing. et Ing. Ivovi Kuřítkoví Ph.D. et Ph.D a Ing. Michalovi Machovskému za měření na potřebných přístrojích a jejich konzultace. Dále také panu doc. Ing. Karlovi Stoklasovi CSc za konzultaci.

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

OBSAH

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	12
1.1 ZÁKLADNÍ DĚLENÍ POLYMERŮ.....	12
1.1.1 Dělení z hlediska původu	12
1.1.2 Dělení z hlediska nadmolekulární struktury	12
1.1.3 Podle chování za zvýšené teploty	13
1.1.4 Dělení z hlediska molekulární struktury	14
2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	16
3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ	17
3.1 ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ.....	17
3.2 KORPUSKULÁRNÍ ZÁŘENÍ	18
3.3 DRUHY ZDROJŮ IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ.....	19
4 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ	20
4.1 PRINCIP RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ.....	20
4.1.1 Síťování pomocí beta záření	21
4.1.2 Síťování pomocí gama záření	22
4.1.3 Vliv záření na vlastnosti polymerů	23
4.1.4 Polymery vhodné k ozařování.....	25
5 ZÁKLADY TERMICKÉ ANALÝZY	26
5.1 ZÁKLADNÍ DEFINICE	26
5.2 METODY TERMICKÉ ANALÝZY.....	26
5.3 METODY TERMICKÉ ANALÝZY VHODNÉ PRO POLYMERY A VLÁKNA	28
5.3.1 Výsledky termické analýzy	29
5.3.2 Základní termoanalytické veličiny	31
5.3.3 Základní faktory ovlivňující měření.....	32
5.4 TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA (TMA)	33
5.4.1 Přístroje pro TMA	34
5.5 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	35
5.5.1 Přístroje pro TGA.....	36
5.6 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	37
5.6.1 Přístroje pro DSC	38
5.7 TVAROVÁ STÁLOST ZA TEPLA.....	40
PRAKTICKÁ ČÁST	41
6 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
7 POUŽITÉ MATERIÁLY	43
7.1 POLYAMID.....	43
8 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	45

8.1	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETR PERKIN ELMER PYRIS 1 DSC	45
8.2	TERMOGRAVIMETR	46
8.3	TERMOMECHANICKÝ ANALYZÁTOR	48
8.4	HORKOVZDUŠNÁ TROUBA MORA 4807	49
8.5	PEC MIWY CALOR K MODEL V30	50
9	OZAŘOVÁNÍ A PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK	51
9.1	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK	51
9.2	OZAŘOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK (SÍŤOVÁNÍ).....	51
9.2.1	Stupeň zesíťování	52
9.2.2	Měrné jednotky techniky ozařování.....	53
9.3	STATISTICKÉ VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	54
10	PROVEDENÁ MĚŘENÍ	55
10.1	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	55
10.1.1	Výsledky měření DSC.....	55
10.2	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	59
10.2.1	Výsledky měření TGA	60
10.3	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA.....	63
10.3.1	Výsledky měření TMA	63
10.4	ZKOUŠKA TEPELNÉ ODOLNOSTI.....	65
10.4.1	Výsledky zkoušky tepelné odolnosti.....	66
	ZÁVĚR	69
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	70
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	74
	SEZNAM TABULEK.....	76
	SEZNAM PŘÍLOH.....	77

ÚVOD

Lidé mají stále větší nároky a neustále chvátají vpřed. To si vyžaduje tvorbu nových vynálezů a výrobků a to hlavně z nových a kvalitnějších materiálů. Mezi tyto materiály se v poslední době stále více dostávají polymery. [14]

Polymery se používají v mnoha odvětvích lidské činnosti. Jsou významnými materiály pro obalovou techniku a to ve strojírenský průmysl- konstrukční prvky, vojenský průmysl- ochranné pomůcky, textilní průmysl- vlákna, lékařství, stavebnictví, elektrotechnika a elektronika, ale především v automobilovém průmyslu zaznamenávají tyto materiály velký rozlet, jako karoserie automobilů osobních i nákladních, protože jsou odolné, lehké a pevné zároveň. Jsou hitem moderních designérů. [16]

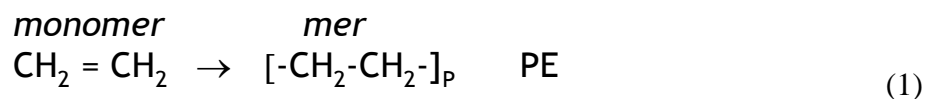
U těchto materiálů lze dosáhnout velmi dobrých mnohdy i lepších mechanických, chemických a tepelných vlastností než u doposud používaných materiálů jako jsou kovy, přírodní textilie, dřevo ap. Další jejich výhodou je snadná zpracovatelnost. Dají se zhotovit různými způsoby jako např. vstřikováním, vytlačováním, válcováním, lisováním, odléváním, máčením atd. Velkou roli také hraje cenová dostupnost a rozvoj technologií, kterými lze zlepšovat jejich vlastnosti a tím i rozšiřovat oblast jejich použití.

Se zlepšováním vlastností můžeme začít už při přípravném zpracování, kdy se mohou do plastů přidávat různé přísady, plniva nebo se z nich odstraňuje voda a podobné nežádoucí látky. Dochází tak k ovlivňování jejich chemické a fyzikální struktury. V posledních letech mezi technologie zlepšování vlastností patří zejména ozařování ionizačním zářením. Touto metodou lze u cenově dostupnějších materiálů dosáhnout vlastností, které vykazují materiály dražší. [14]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Polymery nazýváme makromolekulární látky (poly- mnoho, meros-část), které vznikají z mnoha dílů jednodušší sloučeniny monomeru (monos-jediný). Jsou to chemické látky neobvyklé šíře vlastností, obsahující ve svých obrovských molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často také dusíku, chloru i jiných prvků. Termín polymer je vlastně neurčitý, není v něm specifikována minimální délka nebo velikost molekuly, kterou můžeme nazývat polymerem. Obecně se však termínu polymer používá pro makromolekuly, které jsou charakterizovány specifickými vlastnostmi, příslušející molekulám a dlouhou řetězcovou strukturou. Poněvadž polymer je vystavěn z jedné základní opakující se jednotky, bývá jeho složení obvykle popisováno touto stavební jednotkou, která se nazývá mer (1). Tato jednotka se stále opakuje a tvoří kombinaci s dalšími v základní část struktury polymeru.[1] [2]



1.1 Základní dělení polymerů

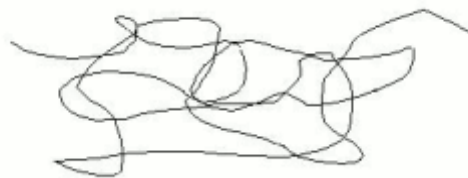
1.1.1 Dělení z hlediska původu

- Přírodní – jsou to polymery nacházející se v přírodě (v tělech rostlin a živočichů). Byly prvními makromolekulárními látkami, které našly technické uplatnění. Je to např. přírodní kaučuk, polysacharidy (deriváty celulózy, kaseinu), bílkoviny
- Syntetické – tyto polymery se v přírodě nevyskytují. Vznikají činností člověka. Vyrábějí se chemickou syntézou, odtud pramení jejich název syntetické polymery. Reakce, kterými se připravují, jsou polymerace, polyadice, polykondenzace.

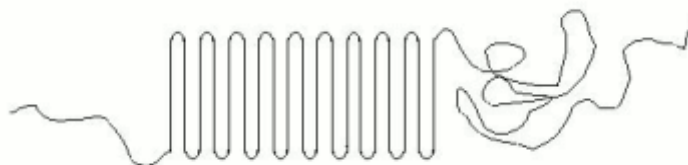
1.1.2 Dělení z hlediska nadmolekulární struktury

- Amorfní – za tohoto stavu jsou makromolekuly nahodile uspořádány (viz. Obr. 1) Hlavními vlastnostmi je pevnost, tvrdost, křehkost a jsou průhledné díky nízkému indexu lomu.
- Krystalické – jinak se jim říká semikrystalické a to proto, že nikdy nedosáhnou 100% krystality. Makromolekuly jsou jen částečně pravidelně uspořádány ze 40 –

90% (viz. Obr. 2). Tento stav se značí pomocí stupně krystality. Stupeň krystality je podíl uspořádaných makromolekul, které se nachází mezi amorfni strukturou. Vyznačují se houževnatostí a pevností. Jejich modul pružnosti roste se stupněm krystality. Jsou mléčně zakaleny.



Obr. 1 Amorfni struktura

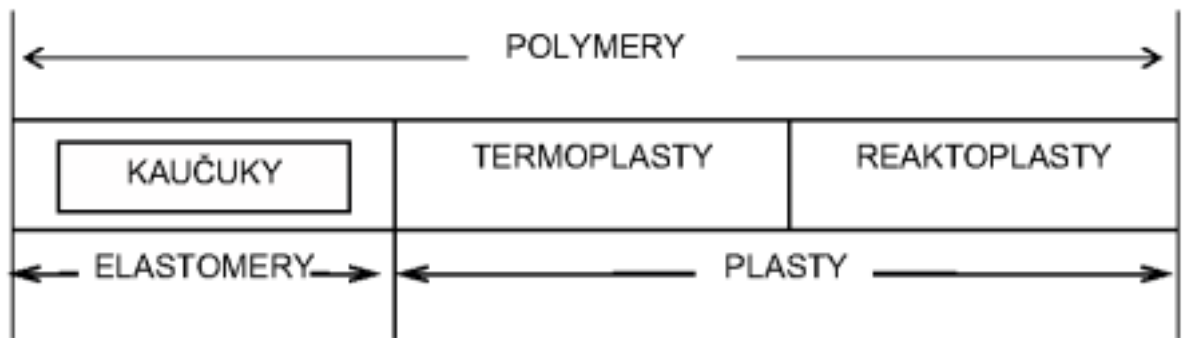


Obr. 2 Semikrystalická struktura

1.1.3 Podle chování za zvýšené teploty

- Termoplasty – jsou to polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu. Jdou snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (u semikrystalických polymerů) nebo teplotu viskózního toku T_f (amorfni polymery). Tento proces zahřívání a ochlazování se může neomezeně dokola opakovat, protože při zahřátí nedochází ke změnám v chemické struktuře. Patří sem PA, PVC, PS, PP, PE.
- Reaktoplasty – také to jsou polymerní materiály, které při zahřívání měknou a jdou tvářet, ale na rozdíl od termoplastů jen po určitou dobu. Při jejich dalším zahřívání nastane chemická reakce. Dojde k prostorovému zesíťování tzv. vytvrzení. Tento děj nelze vrátit a reaktoplasty nemůžeme tavit ani rozpouštět. Tzn., že není možné opětovné opakování zahřívacího procesu. Nelze je recyklovat. Kdybychom je vystavili dalším tepelným účinkům, nastala by jejich degradace. Patří sem UF, EP a polyesterové hmoty.

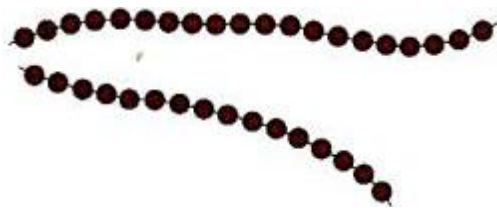
- Elastomery – polymerní materiály, které rovněž po začátečním zahřívání začínají měknout a jdou tvářet, ale také jen po omezenou dobu. Při dalším zahřívání dojde k chemické reakci. Dojde k prostorovému zesíťování. U elastomerů se jedná o vulkanizaci. Výjimkou jsou elastomery, jejíž složení je na bázi termoplastů. Probíhá zde jen fyzikální děj.



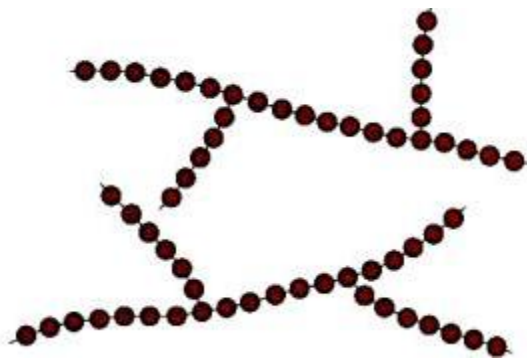
Obr. 3 Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty[2]

1.1.4 Dělení z hlediska molekulární struktury

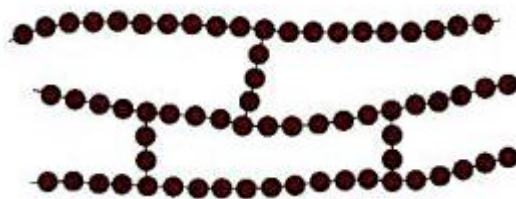
- Lineární – molekuly v řetězci jsou uspořádány lineárně, tzn. vedle sebe (viz obr. 3). Lépe vytvářejí pravidelné prostorové shluky krystalické struktury, proto mají větší krystalický podíl. Dobře se zpracovávají, jsou rozpustné, tavitelné a houževnaté.
- Rozvětvené – ze základního řetězce vycházejí boční větve (viz. Obr. 4). Mají nižší hustotu než lineární polymer, protože se nedokáží k sobě dostatečně přiblížit v důsledku právě bočního větvení. A díky tomu také špatně krystalizují. Vyznačují se špatnými mechanickými vlastnostmi následkem poklesu mezimolekulárních sil. V roztaveném stavu špatně tečou.
- Zesíťované – u těchto polymerů si makromolekuly můžeme představit, jako prostorovou síť makromolekulární řetězce jsou spojeny mezi sebou vazbami (viz. Obr. 5). Takto zesíťovaný polymer nelze tavit. Jsou vysoce tvrdé, tuhé a odolné proti působení vysokých teplot. Špatně odolávají rázovému zatížení. [3]



Obr. 4 Lineární polymery[4]



Obr. 5 Rozvětvené polymery[4]



Obr. 6 Zesíťované polymery[4]

2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Síťování patří mezi chemické modifikace polymerů. Tzn., že chemická struktura polymeru se mění působením účinných chemických látek nebo reakčního prostředí.

Pod tímto pojmem si můžeme představit reakci nízko- nebo vysokomolekulárních látek neboli vzájemné spojování řetězců polymeru. Při tom vzniká trojrozměrná struktura tzv. prostorová síť- neboli gel. Protože makromolekulární řetězce jsou ohromně dlouhé, stačí přidat jen velmi malé množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vrostla. Takto zesíťovaný polymer je netavitelný, nerozpustný (v rozpouštědle pouze bobtnají) a ztrácí termoplasticitu. Naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot a mají vyšší odolnost vůči chemikáliím. Velkou roli hraje také hustota zesíťování. Čím je tato hustota větší, tím obtížněji do něj pronikají nízkomolekulární látky. K zesíťování dochází různými způsoby:

- Polykondenzací nebo polyadící tří a více funkčních monomerů
- Kopolymerací monomerů, z nichž má alespoň jeden vyšší funkčnost než 2
- Zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce
- Vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami
- Pomocí ionizačního záření [2]

3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

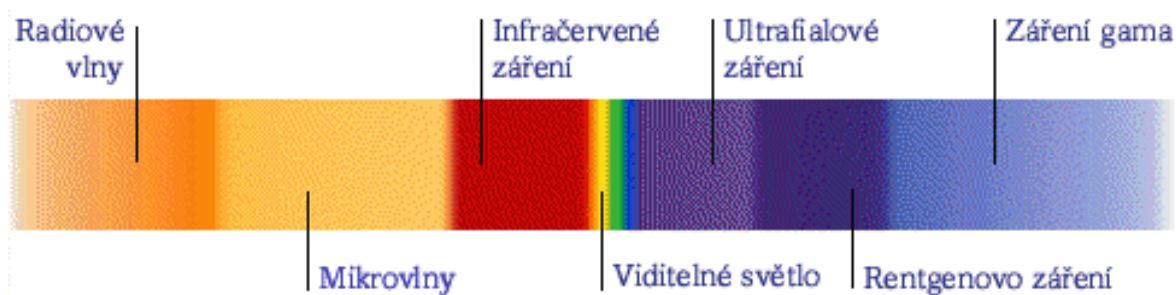
Pod tímto pojmem je třeba chápat různé formy šíření energie prostorem a to i vakuem a látkovém prostředí. Ionizační záření způsobuje ionizaci látky, kterou prochází a to přímo nebo prostřednictvím sekundárního záření. Ionizace molekul je nejčastějším jevem provázejícím pohlcení záření hmotou. K vytvoření jednoho páru iontů průměrně potřebujeme 35 eV. Při průchodu hmotou ztrácí ionizační záření svoji energii. Stejně množství energie přejde na vybuzení neutrální molekuly.

Dělí se na:

- Elektromagnetické
- Korpuskulární

3.1 Elektromagnetické záření

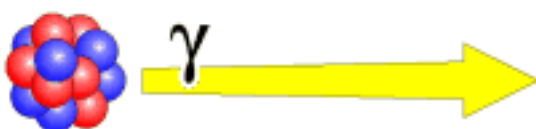
Elektromagnetické záření je ve formě vlnění, kam patří především světelné záření ve všech formách, tzn. v závislosti na jim odpovídajícím vlnovým délkám. Mezi toto záření patří záření gama γ , rentgenové záření, optické záření, sluneční záření, reliktní (zbytkové) záření, brzdné záření, Červenkovovo záření, luminiscenční záření (vyzařování látky) a rádiové vlny.



Obr. 7 Spektra elektromagnetického záření [14]

Záření gama

Záření gama patří k zvláštním druhům záření, lze na něj nahlížet z hlediska vlnového, ale i korpuskulárního. Je to elektromagnetické záření obvykle jaderného původu. Vzniká při radioaktivním rozpadu řady radionuklidů, často současně se zářením alfa a beta. Při průchodu prostředím uvolňuje elektricky nabitě částice, a aby byly schopny ionizovat, dodává jim potřebnou energii. Dosah gama záření je ve vzduchu několik set metrů a v kompaktních materiálech jako je např. zemina, beton, hornina, je tento dosah jen několik centimetrů.



Obr. 8 Gama záření [9]

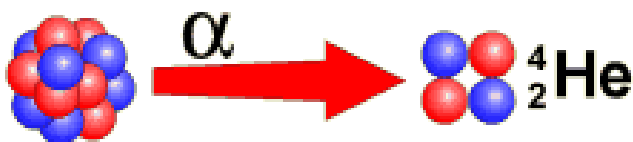
3.2 Korpuskulární záření

Jedná se o přenos energie pomocí uspořádaného pohybu částic, vystupujících ze zdroje záření a letících velkou rychlostí. Patří sem záření beta β (proud rychle letících elektronů viz Obr. 10), záření alfa α (proud héliových jader viz Obr. 9), záření fotonů, vznikajících při radioaktivním rozpadu.

Podle hmotnosti se dělí na korpuskulární záření lehké a těžké.

Lehké korpuskulární záření je představováno elektrony β^- a pozitrony β^+ . Zdrojem pozitronů je především kosmické záření.

Mezi těžké korpuskulární záření patří záření neutrony, protony, deuterony, popřípadě atomová jádra.



Obr. 9 Korpuskulární záření alfa [9]

Záření beta

Záření beta je tvořeno rychlými elektrony. Vzniká při přeměně mnoha přírodních i umělých radionuklidů. Částice beta jsou v porovnání s částicemi alfa mnohem lehčí, a proto se pohybují při stejné energii rychleji. Při průchodu prostředím daleko méně ionizují. S tím souvisí i výrazně větší dosah záření beta. Ve vzduchu to činí až několik metrů, ve vodě nebo tkáni jednotky až desítky milimetrů a u těžších materiálů desetiny až jednotky milimetrů.



Obr. 10 Záření beta [9]

3.3 Druhy zdrojů ionizujícího záření

Zdrojem ionizujícího záření jsou přirozeně radioaktivní látky, uměle vyrobené radionuklidy a speciální zařízení jako rentgenky, urychlovače nabitých částic, jaderné reaktory apod.

Radioaktivní zářiče lze dělit do tří skupin:

- Uzavřené radioaktivní zářiče
- Otevřené radionuklidy
- Radioaktivní aerosole [8]

4 RADIČNÍ SÍŤOVÁNÍ

4.1 Princip radiačního síťování

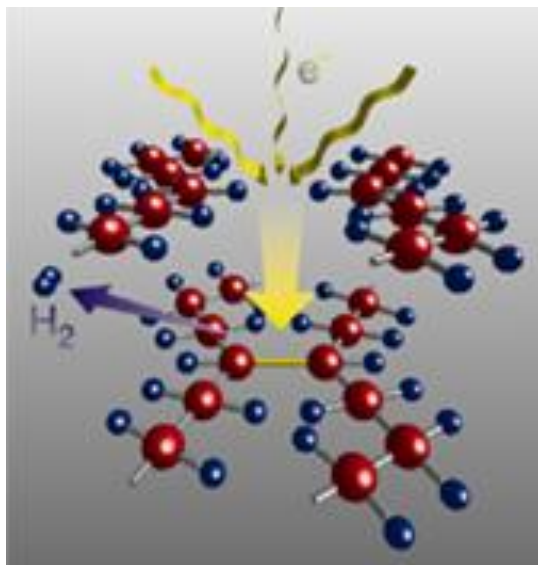
Radiační síťování je proces, kde dochází ke spojení vazeb chemickou reakcí navzájem reagujících volných radikálů (rozpadají se vazby C-H), které se uvolňují, když materiál absorbuje množství energie na jednotku hmoty získanou z ionizačního záření (viz Obr. 11). Síť vzniká postupným spojováním dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazeb C-C.

Při průchodu elektronů materiálem následuje aktivace a ionizace molekul v ozářeném materiálu. Pronikáním gama kvant do materiálu dochází k různým vzájemně působícím procesům, při nichž vznikají sekundární (excitované) elektrony, které aktivují a ionizují molekuly ozařovaného materiálu. Hlavní rozdíl mezi oběma druhy záření spočívá ve schopnosti pronikání materiálem a intenzitě dávky ozáření.

Radiační síťování probíhá za pokojových teplot bez použití jakýchkoliv dalších přísad kromě síťovacího činidla. Pokud bychom jej u některých polymerů nepřidali, polymer by nezesíťoval, ale naopak by došlo k jeho degradaci a tím i ke ztrátě jeho tepelných a mechanických vlastností. Ale také se do polymerních směsí může přidávat pro zlepšení vlastností, snížení dávek ozařování atd.

Výhodou je, že se k ozařování přistupuje až po zpracovatelských procesech, tzn., že se ozařují už hotové výrobky. Ty se nemusejí nijak zvlášť připravovat, ale ozařují se zabalené, tak jak přijdou od zákazníka. Také lze měnit stupeň zesíťování pomocí stínících přípravků a tak dosáhneme v různých částech výrobků rozdílných vlastností.

Radiačním síťováním jsou měněny a zlepšovány vlastnosti a to hlavně tažnost a pružnost při dlouhém tepelném a mechanickém zatížení. U termoplastů dojde k tomu, že za určitých teplot mají vlastnosti elastomerů. To se projevuje hlavně nad teplotou tání a tím může termoplast odolávat vyšším teplotám než běžný neozářený termoplastický díl. [7]



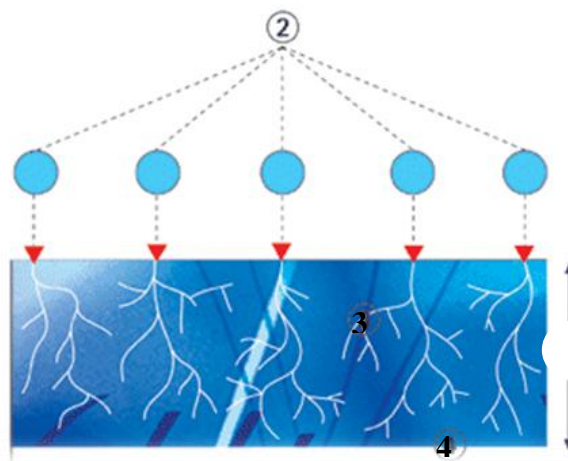
Obr. 11 Radiační zesíťování[7]

4.1.1 Síťování pomocí beta záření

Toto síťování probíhá v zařízeních s urychlovači elektronů. Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s Braunovou elektronkou nebo rentgenkou. Žhavicí katoda emituje elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost elektronů je pak závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou.

Pracuje se zde s vysokými intenzitami dávek ozáření, ale s omezenou hloubkou vniknutí závislou na energii (viz. Obr. 12). Užitečná hloubka vniknutí je nastavitelná volbou energie elektronů. Také se využívá ozáření ze dvou stran, které je hospodárnější.

Elektronové beta záření se používá pro síťování většiny polymerních materiálů, protože potřebují vysoké dávky záření, které jsou v urychlovačích elektronů dodány během několika sekund.



1 hloubka vniknutí elektronů, 2 primární elektrony

3 sekundární elektrony, 4 ozářený materiál

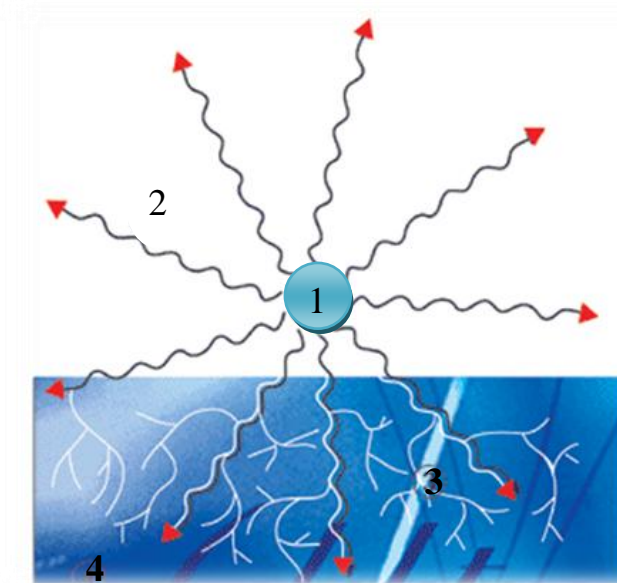
Obr. 12 Průnik beta záření [7]

4.1.2 Sítování pomocí gama záření

Záření gama má vysokou schopnost průniku už při nízké intenzitě záření. Výkon dávky ozáření je závislý na instalované celkové aktivitě zdroje záření. Jako zdroj záření se u průmyslových zařízení se zářením gama používá radionuklid kobaltu (Co^{60}), který emituje záření gama se střední energií cca 1,3 MeV a vysokou hloubkou průniku. Celkové dávky ozáření se dosahuje opakovaným objížděním palet kolem zdroje záření. Doba ozáření činí v závislosti na požadované dávce až několik hodin.

U gama záření nelze samostatný zdroj tohoto záření vypnout. Proto jsou zdroje Co^{60} ponořeny do vodní nádrže. Sloupec vody nad zdrojem záření dokonale plní funkci clony.

Gama záření se používá pro sítování složitých objemových tvarových dílů, ale hlavní oblastí použití je v současnosti radiační sterilizace.



1 zapouzdřený zdroj záření Co^{60} , 2 γ - kvanta

3 sekundární elektrony, 4 ozářený materiál

Obr. 13 Průnik gama záření [7]

4.1.3 Vliv záření na vlastnosti polymerů

Vlivem radiačního síťování dochází ke změně mnoha vlastností plastů:

Mechanické vlastnosti:

- nárůst Youngova modulu pružnosti
- zvýšení pevnosti
- snížení poměrného prodloužení při přetržení
- redukci studeného toku
- zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu)
- zvýšení pevnosti studených spojů
- nárůst tvrdosti
- zlepšení otěruvzdornosti
- zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem

Tepelné vlastnosti:

- zlepšení tvarové stálosti za tepla
- cílené nastavení teplotní roztažnosti
- zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem)
- vyšší odolnost proti stárnutí
- zvýšení tepelné odolnosti
- zvýšení odolnosti proti působení žhavým drátem

Chemické vlastnosti:

- snížení rozpustnosti
- zlepšení odolnosti proti bobtnání
- zvýšení odolnosti proti trhlinám způsobeným pnutí
- zlepšení odolnosti proti hydrolýze
- zvýšená olejuvzdornost [7]

4.1.4 Polymery vhodné k ozařování

Polymery vhodné k ozařování jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 1 Polymery k síťování [7]

	Termoplasty	Elastomery
Polyolefiny	CSM chlorosulfonovaný polyetylen	ACM polyakrylátový kaučuk
	EPDM etylenpropylendienový kaučuk	BR polybutadienový kaučuk
	EEA kopolymer etylenu s akrylátem	CR chloropren
	EPM etylenpropylenový kaučuk	CSM chlorosulfonovaný polyetylen
	EVA kopolymer etylenu s vinylacetátem	FPM fluor kaučuk
	PE polyetylen (LDPE, HDPE, LLDPE)	IR polyizoprenový kaučuk
	PE-C chlorovaný polyetylen	NBR butadien akrylonitrilový kaučuk
	PP polypropylen (*)	NR přírodní kaučuk
Polyestery	PBT polybutylentereftalát (*)	SBR butadien styrenový kaučuk
	UP nenasycená polyesterová pryskyřice	SBS styren-butadien-styrenový kopolymer (*)
		SI silikon
Halogenované polymery	CSM chlorosulfonovaný polyetylen	Termoplastické elastomery
	ETFE kopolymer etylenu s tetrafluoretylemem	FPM fluor kaučuk
	FPM fluor kaučuk	TPE-E polyesterový termoplastický elastomer (*)
	PVC polvinylchlorid (*)	TPE-O polyolefinický termoplastický elastomer
	PVDF polyvinylfluorid	TPE-S polystyrenový termoplastický elastomer
Další polymery	PA polyamid (PA 6, PA 66, PA 11, PA 12) (*)	TPE-U polyuretanový termoplastický elastomer (*)
	PVAL polyvinyl-alkohol	TPE-V zesíťovaný polyolefinický termoplastický elastomer

(*) potřebný přísádek síťovacího činidla

5 ZÁKLADY TERMICKÉ ANALÝZY

5.1 Základní definice

Termická analýza (thermal analysis- TA) je experimentální metodika, která umožňuje měření fyzikálních vlastností látek (v našem případě polymerů) v závislosti na teplotě nebo na čase. [6] Jsou to tedy metody, které popisují změny fyzikálně chemických vlastností sledovaného procesu (oxidace, dehydratace, krystalizace, tání, disociace) při jeho ohřevu nebo chlazení. Většina těchto metod sleduje příslušné vlastnosti systému (hmotnost, energie, rozměr, vodivost apod.) jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem důležitým pro metody termické analýzy je změna entalpie (ΔH). Každou látku lze charakterizovat obsahem volné entalpie (G), která je dána výrazem

$$G = H - T.S \quad (2)$$

kde H je entalpie, T - absolutní teplota, S - entropie[5]

5.2 Metody termické analýzy

Metodami termické analýzy můžeme sledovat pochody, probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků (pevných látek, minerálů, hornin). Sledované pochody zahrnují dehydrataci, oxidaci, tepelnou disociaci, krystalizaci, tání, sublimaci, polymeraci, fázové přeměny a jiné změny. Dílčí metody termické analýzy registrují změny hmotnosti vzorku, uvolňování nebo pohlcování tepla, vzácněji také změny objemové nebo rozměrové, vývoj nebo pohlcování plynů, změny elektrické vodivosti atd. Pro studium pevných chemických látek a minerálů jsou nejčastěji používané dynamické metody termické analýzy, kde je vzorek zahříván nebo ochlazován konstantní rychlostí podle předem nastaveného programu. Na rozdíl od dříve používaných metod statických, poskytují dynamické metody více informací a jsou i rychlejší. [10]

Rozlišujeme základní typy termických analytických metod, které mohou být prováděny jak ve statickém tak dynamickém uspořádání [10]. Základní metody TA tedy sledují změny stavu vzorku měřením jediné vlastnosti vzorku (nebo jeho okolí). [19]

Přehled metod termické analýzy dle sledované veličiny:

Termogravimetrie (TG) – sledovanou veličinou je změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase.

Derivační termogravimetrie (DTG) – zjišťuje první derivaci změny hmotnosti.

Diferenční termická analýza (DTA) – sledovanou veličinou je teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou.

Derivační diferenční termická analýza (DDTA) – sleduje první derivaci teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenční látkou.

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) – měřenou veličinou je reakční entalpie. Dělí se na DSC s kompenzací příkonu a na DSC tepelného toku.

Termodilatometrická analýza (TD) – sleduje změny objemu.

Simultánní termická analýza (STA) – využívá současně dvou metod pro studium fyzikálních vlastností (např. TG-DSC, TG-DTA).

Elektrotermická analýza (ETA) – měří změny elektrické vodivosti v závislosti na teplotě.

Detekce uvolněných plynů (EGD) – registruje uvolňování plynů z analyzovaného vzorku.

Analýza uvolněných plynů (EGA) – určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plynných směsí.

Diferenční tlaková analýza – měří rozdíl tlaku v komůrce s analyzovaným vzorkem a srovnávacím vzorkem.

Diferenční Calvetova kalorimetrie – zaznamenává tepelnou vodivost v kalorimetru.

Termomechanická měření – metody zkoumající mechanické vlastnosti vzorků (deformace vzorku jeho namáháním mechanickým napětím).

Emanační termická analýza – měří se rychlost uvolňování inertních plynů. [10]

5.3 Metody termické analýzy vhodné pro polymery a vlákna

Termická analýza je širší pojem pro metody, při nichž se měří fyzikální a chemické vlastnosti látky nebo směsi látek (i reakční směsi) jako funkce teploty nebo času při řízeném teplotním programu. Kromě toho může být vzorek při teplotním měření vystaven i jiným vlivům., např. reaktivní atmosféře nebo statické či dynamické mechanické zátěži. Oblast využití termické analýzy pro polymery a vlákna je velmi široká. Pro polymery a vlákna jsou nejdůležitější následující metody uvedené v tabulce. [11]

Tab. 2 Metody termické analýzy vhodné pro polymery a vlákna [11]

Metoda	Měřená veličina	Příklad využití
DTA DSC	Rozdíl teplot mezi vzorkem a referenční látkou Tepelné energie nutná ke kompenzaci rozdílu teplot mezi vzorkem a referenční látkou	Měření teplot přechodů (tání, skelný přechod, krystalizace), stupeň krystalinity, entalpie tání, tepelné zabarvení, entalpie síťování a vytvrzování, reakční kinetika, oxidační stabilita, účinnost antioxidantů, analýza kopolymerů a směsí polymerů
TGA	Změny v hmotnosti vzorku	Termická a oxidační stabilita, účinnost retardérů hoření, těkání nízkomolekulárních produktů polykondensace, rozpouštědel, stanovení obsahu vlhkosti, plniv a popela, konstrukce receptur.
TMA DMA	Natažení vzorku působením síly Mechanická síla a frekvence při periodickém namáhání vzorku v tahu, ohybu, krutu penetraci	Koeficient teplotní roztažnosti, oblast skelného přechodu. Mechanické vlastnosti, moduly v tahu a smyku.

5.3.1 Výsledky termické analýzy

V termické analýze je základní formou experimentálního výsledku tzv. TA křivka, jejíž grafický nebo digitální záznam posloupnosti výsledků představuje primární zdroj informací o chování zkoumaného vzorku v daném teplotním režimu.

Záznam závislosti měřené veličiny na čase, případně teplotě, můžeme rozdělit na dva typy oblastí:

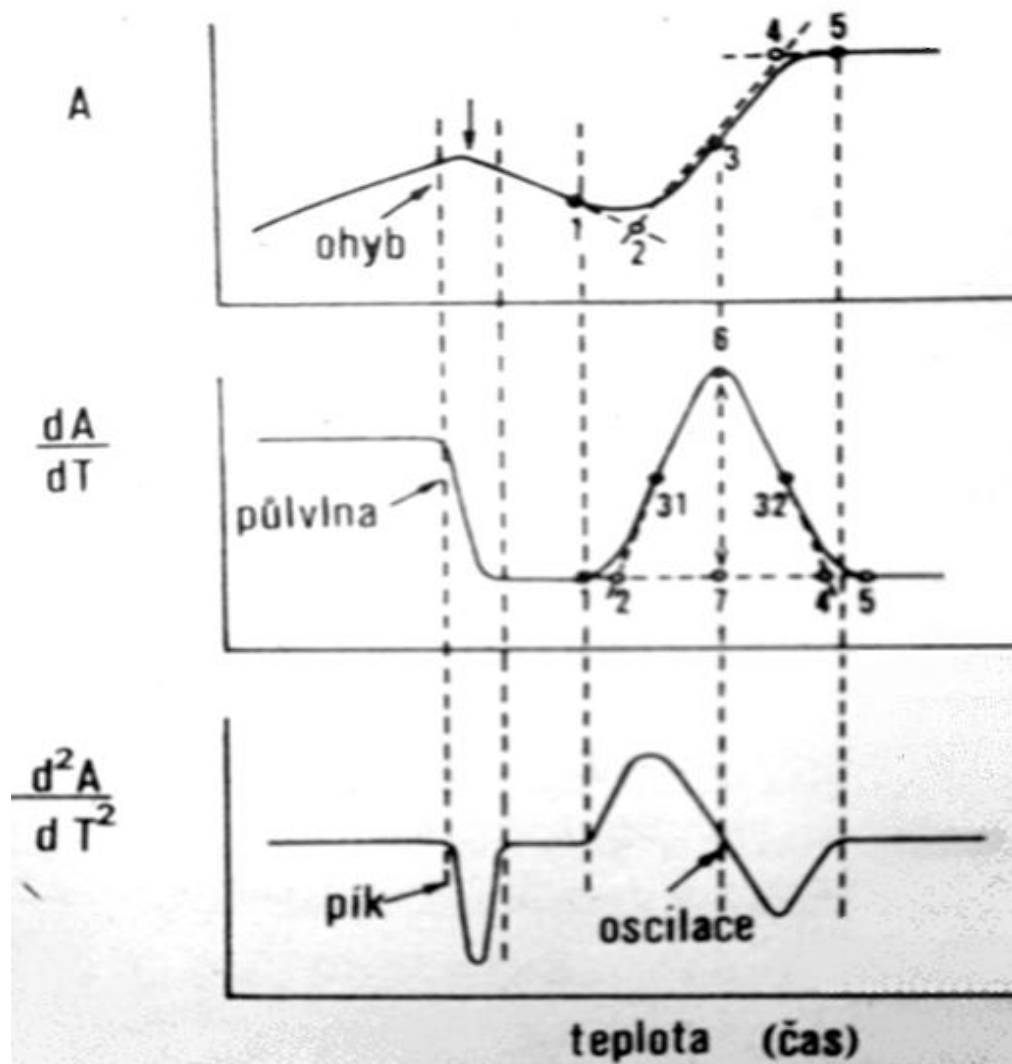
1. Základní čáry, tj. oblasti monotónního a často i lineárního průběhu křivky, které odpovídají časovým úsekům, ve kterých změny stavu vzorku jsou relativně malé.
2. Efekty (tvary) na TA křivce, tj. oblasti, ve kterých se přinejmenším mění směrnice tečny křivky a které odpovídají skokové změně stavu vzorku. [19]

Část základní čáry, která přísluší časovému úseku před začátkem změny stavu vzorku, nazýváme přední základní čarou a obdobně část po ukončení přeměny zadní základní čarou. Pro většinu metod TA je typická základní Čára horizontální (TG, DSC), jindy je obecnou přímkou (dilatometrie) a u některých metod může nabývat i formy exponenciály (ETA) či hyperboly (MTA).

Zlom neboli ohyb křivky je nejjednodušším útvarem na TA křivce. Lze ho charakterizovat počátkem a koncem zlomu a extrapolovaným bodem zlomu viz Obr.14

Schod neboli půlvlna je útvar, který spojuje základní čáry různé úrovně a je charakterizován počátkem a koncem schodu a jeho inflexním bodem. Rozdíl mezi hodnotou měřené veličiny na počátku a na konci se nazývá výškou schodu a rozdíl jejich časových souřadnic pak délkou schodu.

Pík je ta část křivky, která se odklání a opět navrácí k základní čáře. Je charakterizována počátkem, předním inflexním bodem, vrcholem, zadním inflexním bodem a koncem píku. Důležitý je i bod extrapolovaného nástupu tvořeného průsečíkem extrapolované přední základní čáry a tečnou vedenou v předním inflexním bodě. Analogicky získáme i bod extrapolovaného doběhu. Lineární pozadí píku je pak tvořeno jejich spojnicí. Skutečné pozadí píku se však může lišit a v případě DTA má esovitý charakter. Vrchol píku je bodem dotyku tečny v maximální výchylce vedené rovnoběžně s pozadím píku. Výška píku je pak rozdíl mezi hodnotami měřené veličiny ve vrcholu píku a jeho lineárním pozadím. Plochou píku se rozumí velikost plochy vymezené píkem a jeho lineárním pozadím. [19]



Obr. 14 Typický průběh TA křivek s vyznačením základních útvarů [6]

Na obrázku 14 můžeme vidět ideální tvary efektů: 1-počátek efektu, 2-bod extrapolovaného nástupu, 3-inflexní bod, 31-přední inflexní bod, 32-zadní inflexní bod, 4-bod extrapolovaného doběhu, 5-konec efektu, 1,2,7,4,5-základní linie, 6,7-výška píku. Jednotlivé metody TA měření zachycující závislost dané fyzikální vlastnosti na teplotě. [6] [19]

5.3.2 Základní termoanalytické veličiny

Nejjednodušší forma termické analýzy je termometrie, která spočívá v pouhém měření teploty. Definice teploty je spjata s definicí entropie na základě druhé věty termodynamické.

Základní stavovou funkcí kalorimetrie bez chemických a fázových změn je tepelná kapacita. Je to teplo absorbované uzavřeným systémem (v konstantním složení) při zvýšení teploty o 1K.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (3)$$

Zavedením stavové funkce entalpie, $H=U+PV$, platí pro děje probíhající za konstantního tlaku.

$$dQ/dT = \left(\partial H/\partial T\right)_P = C_P \quad (4)$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku C_P je kalorimetricky měřitelná veličina. Z experimentálního měření závislosti C_P na teplotě při konstantním tlaku lze vypočítat hodnoty entalpie (H), entropie (S) a volné entalpie (G) při libovolné teplotě.

Pomocí kalorimetrie tak lze získat informace o základních termodynamických funkcích sledovaného systému. Vzhledem k tomu, že většina systémů studovaná termickou analýzou, zejména makromolekuly v pevném stavu, není v rovnováze, nelze při popisu časové závislosti makroskopických změn použít vztahů rovnovážné termodynamiky, ale je nutné přejít na termodynamiku ireverzibilních procesů. Je možné použít i různých kinetických modelů, nejčastěji stejných jako pro chemické reakce.

Termická analýza může sledovat reakci buď určováním úbytku hmotnosti, je-li jeden či více produktů či reaktantů těkavý, nebo sledování tepla reakce. Pro popis kinetiky se předpokládá, že reakce jsou isothermní. [11]

5.3.3 Základní faktory ovlivňující měření

Faktory, které ovlivňují termoanalytické měření můžeme rozdělit do tří skupin:

1) Faktory instrumentálního charakteru:

- tepelné zdroje a teplotní regulační systém (způsob ohřevu a tvar ohřívací komory),
- systém měření teploty (druh a rozměry termoelektrického článku, umístění termočlánku vzhledem ke vzorku a způsob upevnění termočlánku),
- systém záznamu termoanalytické křivky (rychlost a citlivost registračního systému),
- snímací systém (konstrukce vlastní kalorimetrické části, použitý materiál bloku, měrné hlavice, geometrie bloku, velikost dutiny na umístění vzorku apod.).

2) Faktory metodické:

- způsob ohřevu (jeho rychlost, linearita, regulace, spolehlivost řízení periodicity rychlosti),
- geometrické uspořádání a celkové řešení přístroje (uspořádání pro základní podmínky přestupu tepla),
- vliv atmosféry a způsobu komunikace atmosféry a vzorku (vliv tlaku, složení atmosféry případně odvod degradačních produktů),
- způsob umístění a úpravy vzorku (velikost vzorku, jeho předběžná úprava, homogenita a kompaktnost vzorku, měření v otevřené nebo uzavřené cele nebo tlakové měřící cele).

3) Vlastnosti zpracovávaných látek:

- fyzikální a chemické vlastnosti aktivního vzorku,
- fyzikální a chemické vlastnosti inertního vzorku (u metod DSC a DTA),
- nejdůležitější z těchto vlastností jsou: velikost částí, jejich tepelná a teplotní vodivost, hustota a tepelná kapacita, vliv vlhkosti, rozpouštědel, bobtnadel, příměsí, u vláken aditiva, povrchové aviváže apod.). [11]

5.4 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci při statickém nebo dynamickém zatížení v závislosti na čase nebo teplotě. Z této skupiny se někdy vyděluje měření rozměrů vzorku, které se provádí při zanedbatelné zatížení tzv. termodilatometrie TD. TMA vyžaduje velmi citlivé měření změn rozměru vzorku. Vzorek je podroben konstantnímu zatížení. Tato metoda umožňuje sledovat proces krystalizace i stanovení krystalického podílu, teplotu tání, objemovou i lineární roztažnost.

TMA slouží k charakterizaci pevných látek, která je založena na měření změny výšky studovaného vzorku (expanze, kontrakce) v závislosti na teplotě, čase vložení síle.

Podle použité metody měření lze analýzou naměřených dat zjistit:

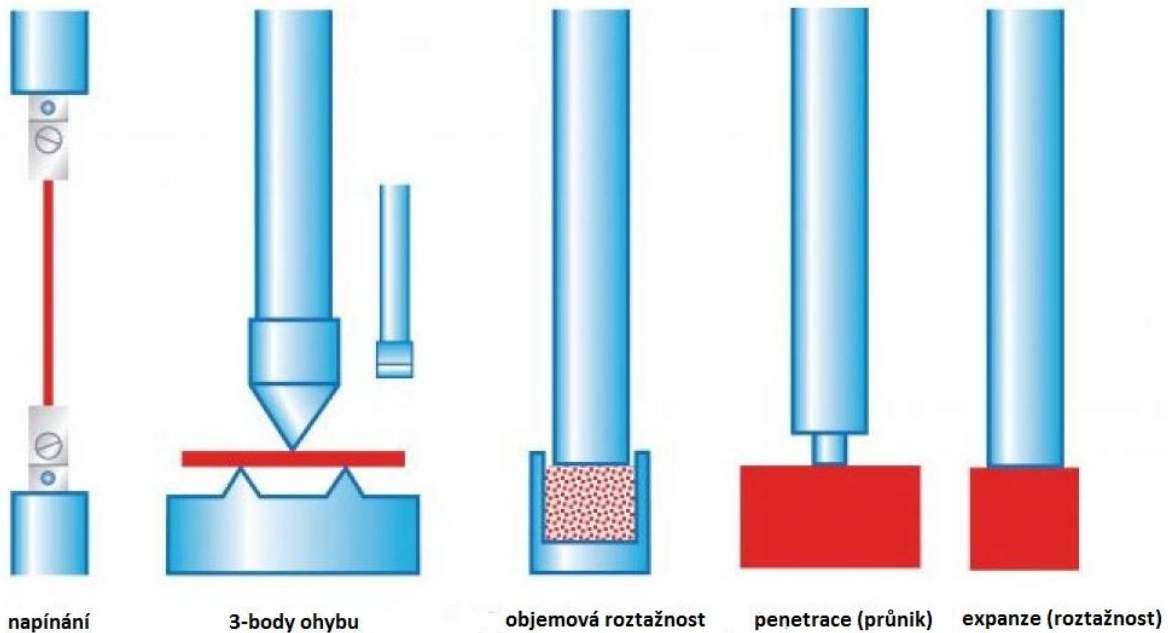
- koeficient tepelné roztažnosti v daném teplotním intervalu
- průběh koeficientu tepelné roztažnosti v závislosti na teplotě
- bod měknutí a tání materiálu
- teplotu skelného přechodu
- viskozitu tuhých látek
- objemová relaxace nekystalických materiálů (smrštění)
- moduly pružnosti
- změna viskoelastických vlastností látek
- změna rozměru vzorku v závislosti na stupni dehydratace, bobtnání v rozpouštědle apod.
- zbytkové pnutí v materiálu

Při sledování termomechanických vlastností pomocí TMA lze za vnější faktory působící na materiál považovat zvolenou sílu a teplotu. Sílu je možno měnit podle zvoleného režimu působení a to na statickou nebo dynamickou. U statického podnětu se jeho velikost v čase nemění, u dynamického se velikost mění to buď periodicky, nebo neperiodicky. Statické a dynamické vlastnosti materiálu se číselně liší jak termodynamických důvodů, tak i v důsledku viskoelastického chování polymerního materiálu. Příkladem dynamického působení je opakovaný kríp. Krípková funkce udává časovou závislost krípkové poddajnosti. Specifický pro krípkovou funkci je poločas dilatace, který je charakterizován nárůstem deformace z počátku na jednu polovinu konečné deformace. Retardační doba

krípu je doba, kdy deformace naroste z počáteční hodnoty na dvě třetiny hodnoty maximální.[6] [15]

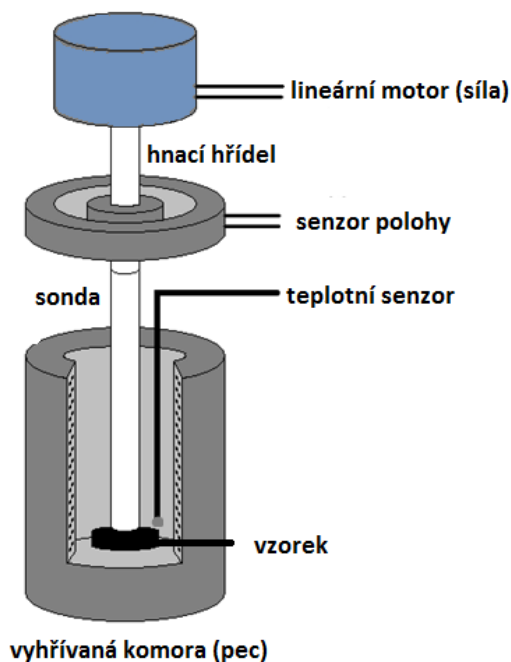
5.4.1 Přístroje pro TMA

Přístroje pro termomechanickou analýzu pracují na různých principech viz Obr.15



Obr. 15 Druhy metod termomechanické analýzy [20]

Vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obalu – křemenné destičky, křemenné mističky – podle použité metodiky, který zajišťuje ochranu proti slepení vzorku a měřícího zařízení – pece, které bývají vertikální. Pec bývá zpravidla vyrobena z korundové keramiky, teplotní program je zajišťován pomocí čidla a termočlánku umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku viz Obr16. Na měřený vzorek se působí silou, která je vyvolávaná pomocí lineárního motoru, který zabezpečuje plynulé zatěžování naprogramovanou silou. Při měření lze buď sledovat změnu výšky na teplotě při konstantní rychlosti ohřevu, nebo změnu výšky v závislosti na čase při konstantní teplotě. [6] [15]



Obr. 16 Příklad konstrukce přístroje TMA [21]

5.5 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie (TG) je technika, v níž je změna hmotnosti vzorku (přírůstek nebo úbytek) sledována v závislosti na čase nebo teplotě. Podle způsobu ohřevu vzorku rozeznáváme termogravimetrii izotermní (statickou) nebo neizotermní (dynamickou). U izotermního ohřevu je vzorek ohříván při konstantní teplotě a posuzuje se změna hmotnosti w vzorku v závislosti na čase t :

$$w = f(t) \quad T = konst. \quad (5)$$

U neizotermního procesu je vzorek vystaven působení teploty plynule stoupající nebo klesající. Teplota se obvykle zvyšuje lineárně s časem. Hmotnost vzorku w se zaznamenává v závislosti na programovaném růstu teploty:

$$w = f(T) \quad (6)$$

Teplota T je u všech dostupných komerčních přístrojů lineární funkcí času:

$$\frac{dT}{dt} = T \dot{=} \phi, \quad (7)$$

Takže $T = T_o + \phi \cdot t$, kde T_o je počáteční teplo vzorku, resp. měření [6] [12]

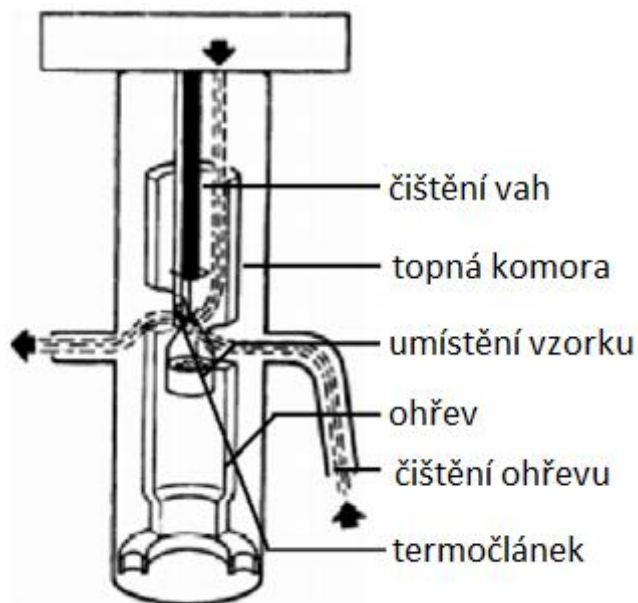
Měřením lze zjistit:

- Závislost hmotnosti na teplotě či čase, která je vyjádřena normální termogravimetrickou křivkou
- Závislost rychlosti změny hmotnosti na teplotě nebo čase, vyjádřenou diferenciální termogravimetrickou křivkou [6]

5.5.1 Přístroje pro TGA

Přístroje pro TGA se skládají z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, zařízení pro měření a řízení teploty a registračního zařízení.

Termováhy obsahují vážící mechanismus (pákové váhy, torzní váhy, pružinové váhy, elektromagnetické váhy) a regulátory teploty. Jsou to velmi přesné váhy v současné době založené na kompenzačním principu – změna hmotnosti vzorku je vyrovnávána elektromagneticky a tak i snadno zaznamenávána. Na vahách jsou umístěny nosiče vzorků, které zasahují do pece. [10] Konstrukční uspořádání termováh může být v principu dvojího typu, horizontální nebo vertikální (častější). Každé má své výhody i konstrukční komplikace. Konstrukce přístroje musí umožňovat práci pod definovanou atmosférou. Příklad konstrukce TGA je na Obr. 17, kde jednotlivé popisy vyjadřují (v pořadí): čišťení vah, topná komora, umístění vzorku, ohřev, čišťení ohřevu, termočlánek. [15]



Obr. 17 Příklad konstrukce přístroje pro termogravimetrickou analýzu [15]

V současné době existují i přístroje s možností periodické změny rychlosti ohřevu, tedy analogie TMDSC, které můžeme označit jako TMTGA. [15]

5.6 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) je nejpoužívanější termická analýza. Patří mezi tzv. "tahouny" termické analýzy. [13] Je metodou, která zaznamenává energii nutnou k držení nulové teplotní difference mezi látkou měřenou a referenční, tudíž sleduje kompenzační tepelný tok v závislosti na teplotě (či čase). [6]

Měřením lze získat:

- Bod tání T_m
- Teplotu skelného přechodu T_g
- Teplotu krystalizace polymeru T_c
- Tepelnou kapacitu
- energii absorbovanou
- energii uvolněnou

Teplotní program pro DSC je nastaven pro lineární růst teploty s časem. Reference by měla mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu teplot. [13]

Používají se dvě varianty DSC:

1. DSC s kompenzací příkonu
2. DSC s tepelným tokem

DSC s kompenzací příkonu

DSC s kompenzací příkonu se nazývá též jako „obrácená“ DTA. Zatímco u DTA se zjišťují teplotní rozdíly mezi vlastním a srovnávací vzorkem, podstatou DSC s kompenzací příkonu je naopak zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřicími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Odlišnost od DTA spočívá v jejich opačné orientaci vzhledem k ose x. Při endotermickém ději je v případě DTA hodnota rozdílu teplot záporná, u DSC tomuto ději odpovídá kladná hodnota tepelné energie.

DSC s tepelným tokem.

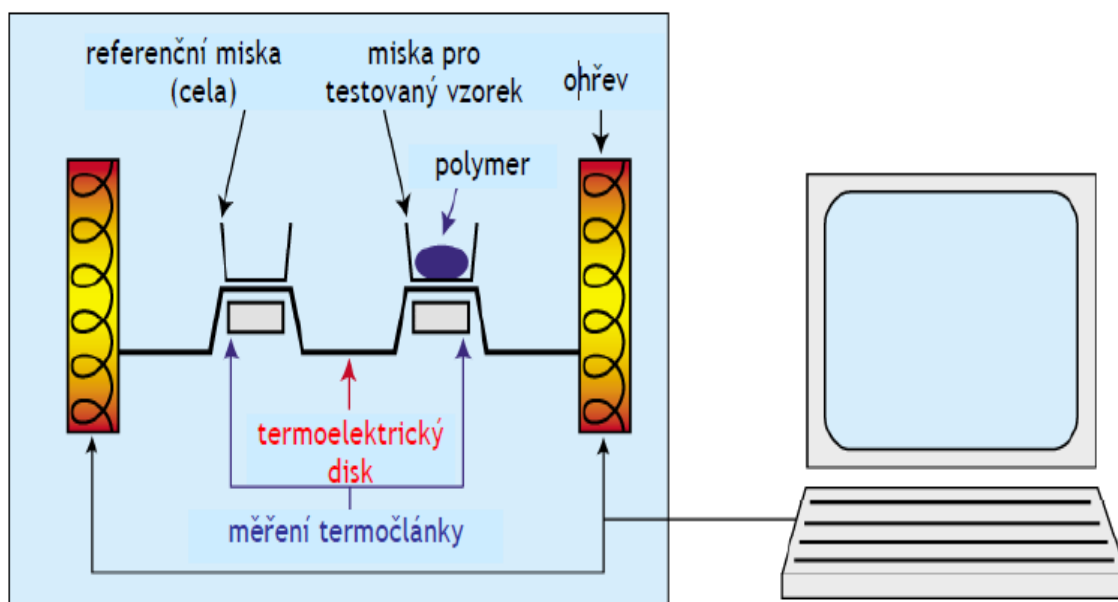
Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a referenčním vzorkem lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem. [10]

5.6.1 Přístroje pro DSC

Zařízení pro DSC s kompenzací příkonu se skládá ze dvou oddělených obvodů, kontrolního a řídicího. Každý vzorek má svůj nosič. Nosiče obsahují teplotní čidla a topná tělíska. Vzorky jsou od sebe dokonale izolovány, aby se zabránilo tepelnému toku mezi nimi. Kontrolní obvod měří průměrnou teplotu vzorků a automaticky vyrovnává tepelný výkon tak, že se průměrná teplota vzorků zvyšuje lineárně. Řídicí obvod pak zaznamenává rozdíly teplot mezi měřeným a srovnávacím vzorkem, určuje, který ze vzorků má vyšší teplotu a automaticky kompenzuje tyto teplotní rozdíly.

Zařízení pro DSC s tepelným tokem se skládá z měřicí hlavy s držákem pro vzorek a srovnávací látku, pece, termostatu, zdroje plynů a zdroje napětí. Měřené signály jsou zaznamenávány v počítači.

Pro DSC můžeme použít vzorky velmi malých hmotností (1 až 100 mg). Ty se umísťují do folií, keramických nebo kovových misek, aby se docílilo dokonalého kontaktu s topným tělískem a teplotními čidly. Proudění tepla v okolí ovlivníme volbou materiálu a geometrií vzorku. U DSC je možné využít vysokou rychlost zahřívání ($0,5$ až 80 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Plocha píků je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci a výška píků je přímo úměrná rychlosti reakce. Kinetické přechody (vypařování, rozklad aj.) posunou píky k vyšším teplotám při vyšší rychlost. Vyšší rychlost ohřevu zvyšuje citlivost, ale snižuje možnost rozlišení dějů. [10]



Obr. 18 Princip měření na diferenčním skenovacím kalorimetru [18]

5.7 Tvarová stálost za tepla

Tvarová stálost je schopnost tuhého tělesa zachovat svůj tvar pod vlivem deformujících sil. Je popsána modulem pružnosti. Čím vyšší je modul pružnosti, tím větší je odpor proti deformaci a tím lepší je tvarová stálost. U nízkomolekulárních látek je s přechodem z tuhého do kapalného stavu spojena úplná ztráta tvarové stálosti. U polymerů zůstává i v tavenině zachována určitá elasticnost-kaučuková elasticnost. Nabízí se možnost použít teplotu tání, resp. měknutí polymerů jako míru pro teplotu, při které se ztrácí tvarová stálost. Bohužel u polymerů navzájem nesouhlasí teplota, do které zůstává zachována tvarová stálost, a teplota, při které se tvar úplně ztrácí. U polymerů lze i pod T_g pozorovat trvalou deformaci, jejíž rozsah závisí na deformující síle a době jejího působení. Je známo, že se polymery typu PS nebo PMMA a silikátová skla během měsíců až let působením deformující síly nevratně přetvářejí i při teplotě místnosti. Abychom tedy exaktně popsali tvarovou stálost za tepla, je třeba hodnotit buď závislost deformace na času při konstantním zatížení, nebo závislost deformace na zatížení při konstantní době působení zatížení při různých teplotách.

V praxi se zpravidla spokojujeme s tím, že zkušební tělísko z polymeru vystavíme za konstantního zatížení stoupající teplotě tak dlouho, až se dosáhne stanovené deformace. Z velikosti zatížení, rychlosti zahřívání a velikosti tělíska získáme určité číselné hodnoty, které se používají jako míra tvarové stálosti za tepla (tvarová stálost za tepla dle Vicata, podle Martense nebo podle normy ISO R Z5). Tyto hodnoty stanovené za poměrně přesných podmínek však nelze vzájemně srovnávat a přepočítávat. [17]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je zjistit vliv radiačního síťování na tepelné vlastnosti vybraného polymeru.

Jako zkušební materiál bude použit polyamid 9T, který obsahuje síťovací činidlo a jiné příměsi. Tento materiál se nechá ozářit různými dávkami beta záření ve firmě BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG. Na tomto ozářeném i neozářeném materiálu se pomocí termálních analýz (TMA, TGA, DSC) bude měřit vliv radiačního síťování na jejich tepelné vlastnosti.

V závěru se provede vyhodnocení a také vzájemné porovnání výsledků ozářených a neozářených materiálů.

7 POUŽITÉ MATERIÁLY

7.1 Polyamid

Polyamidy jsou lineární polymery, charakterizované hlavním polymerním řetězcem, v němž se pravidelně opakují $-CO - NH -$ skupiny s větším počtem $-CH_2 -$ skupin. Jejich pravidelné uspořádání dává dobrý předpoklad pro vysoký stupeň krystalizace.

Tyto polymery se vyznačují vynikajícími mechanickými vlastnostmi a to hlavně pevností v tahu a ohybu, velkou tvrdostí a především také odolností proti otěru.

Dají se vyrábět několika způsoby:

1. Polykondenzací diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo s dichloridy dikarboxylových kyselin
2. Polykondenzací ω -aminokarboxylových kyselin
3. Polymerací cyklických aminů (laktamů)

Čísla za označením polyamidu PA charakterizují výchozí polymery podle počtu uhlíkových atomů v jejich molekulách. [14]

Použitým materiálem je V-DURAMID-9TH2G9*M800/13 natur Spezial-HT-Polyamid 9T/45%GF od společnosti PTS- Marketing GmbH (Plastic technologie service). Tento materiál je semi-aromatický, modifikovaný, vysoce plněný speciální polyamid. Je plněný skelným vláknem ze 45%. Je odolný proti vlhku, má malou absorpci vody, dobrou chemickou odolnost a dlouhou životnost. Obsahuje síťovací činidlo a stabilizátory s označením H2, které jsou určeny pro aplikace v elektrickém průmyslu. Jeho další vlastnosti jsou popsány níže (viz Tab. 3.).

Tab. 3 Materiálové vlastnosti Duramidu

Materiálové vlastnosti Duramidu		
Fyzikální vlastnosti	hustota	1,52 g/cm ³
	smrštění	0,4-1,1%
	absorpce vody (24h)	0,1%
	absorpce vody (nasycení)	0,9%
Mechanické vlastnosti	modul pružnosti v tahu (1mm/min)	15000 MPa
	protažení při přetržení	2%
	rázová houževnatost	70 KJ/m ²
	vrubová houževnatost (izod, charpy)	11 KJ/m ²
Tepelné vlastnosti	teplota tání	304°C
	teplota měknutí podle Vicata (50°C/h 9,8 N)	276°C
	teplota měknutí podle Vicata (50°C/h 49 N)	245°C

8 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

8.1 Diferenční skenovací kalorimetr Perkin Elmer Pyris 1 DSC

Diferenční skenovací kalorimetr Pyris 1 DSC od firmy Perkin Elmer (Obr.19) slouží k měření množství energie, která je absorbována nebo uvolněna ze vzorku jako funkce času nebo teploty. Pro vložení vzorku se používají hliníkové pánve (Obr. 20), které se uzavírají do komory spolu s referenčním vzorkem, kde jsou umístěny teploměry a ohřivače. Tento přístroj je vybaven příslušným softwarem pro zapisování naměřených dat.



Obr. 19 Perkin Elmer Pyris 1 DSC



Obr. 20 Hliníková pánvička

Tab. 4 Technické parametry přístroje Perkin Elmer Pyris 1 DSC

Technická specifikace	
Rozsah teplot	-100-600°C
Rychlost ohřevu	0,1-100°C
Přesnost	±0,2°C
Požadavky na napájení	100 voltů
	50 nebo 60 Hz

8.2 Termogravimetr

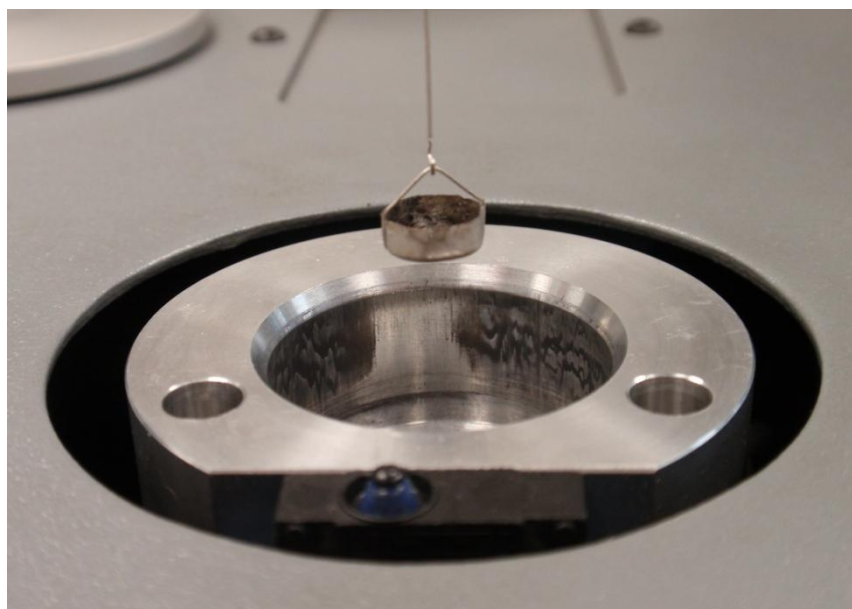
Použitým přístrojem pro měření byl použit termogravimetr SETSYS 1200 Evolution od firmy Setaram (Obr.21). Termogravimetr je propojen s počítačem se softwarem pro vyhodnocování naměřených dat. Dále je opatřen vakuovou pumpou, připojením pro chladičí médium a připojením pro inertní plyn. Vzorek je vložen do zavěšeného kelímku na termováhách viz obr. 22. Tyto termováhy jsou ve vertikálním uspořádání.

Tab. 5 Technické parametry přístroje Setaram Setsys Evolution 1200

Technická specifikace	
Maximální teplota vyhřátí komory	1200°C
Snímací rychlost	0,001-50°C
Materiál pece	kov
Chlazení	vodou
Inertní plyn	hélium nebo kyslík
Požadavky na napájení	230 voltů
	50 nebo 60 Hz



Obr. 21 SETSYS Evolution 1200



Obr. 22 Kelímek na vzorek zavěšený pod váhou

8.3 Termomechanický analyzátor

Na obrázku 23 je přístroj Perkin Elmer DMA 7e. Tento přístroj se používá na termomechanickou analýzu. Pozoruje vliv teploty na mechanické vlastnosti polymerů při konstantním zatížení. Tento přístroj má širokou škálu testů, které se provádí pomocí citlivých sond. Přístroj je propojen s počítačem, ve kterém se zapisují a vyhodnocují naměřená data pomocí příslušného softwaru.



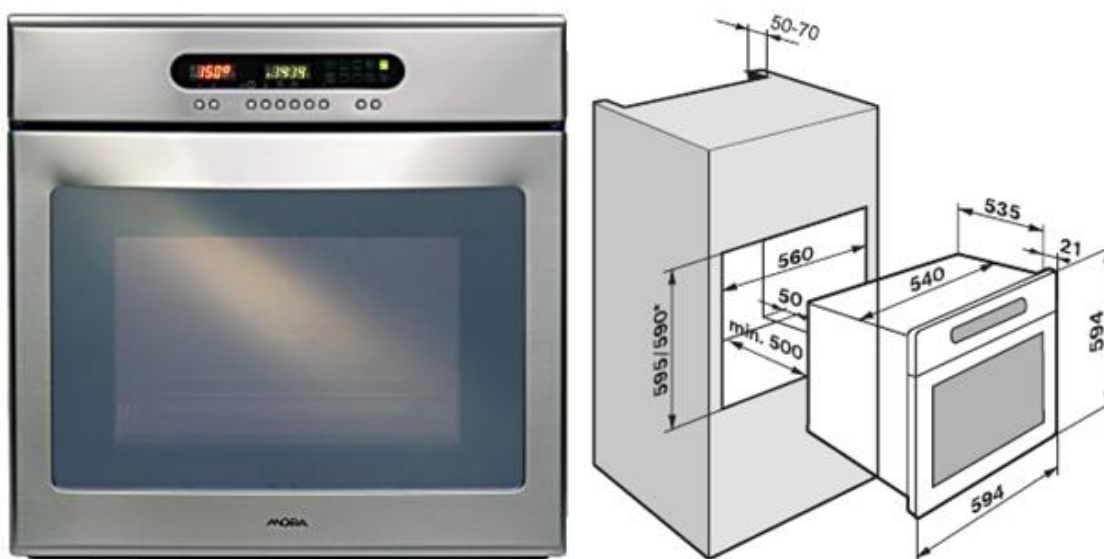
Obr. 23 Perkin Elmer DMA 7e

Tab. 6 Technické parametry přístroje Perkin Elmer

Technická specifikace	
Lineární síly motoru	3-8000 mN klesající síla
Dynamické síly mohou být použity při frekvencích	0,01 až 51 Hz
Rozsah teplot	-70-500°C
Rychlost vytápění	0,1-40°C
Požadavky na napájení	100 voltů
	50 nebo 60 Hz

8.4 Horkovzdušná trouba Mora 4807

Tato multifunkční trouba (Obr.24) s ukazatelem nastavené teploty a funkce se ovládá tlačítky. Tato trouba má 9 funkcí s elektronickým programátorem. Má automatické programování doporučené teploty v troubě a přesnou elektronickou regulaci teploty v troubě. Dále má katalytické samočisticí vložky, osvětlení COMFORT s automatickým vypínáním, výsuvné teleskopické rošty, velký průhled, tři tvrzená bezpečnostní skla dvířek, chromované boční vodící mřížky s 5 polohami a chladič dvířek.



Obr. 24 Horkovzdušná trouba Mora 4807 [24]

Tab. 7 Technické parametry trouby Mora 4807

Technická specifikace	
Min. teplota	50°C
Max. teplota	250°C
Objem	58 l
Napájení	230V

8.5 Pec MIWY calor K model V30

Pec je určena k výpalu zboží v oxidačním prostředí s růstem teplot do T_{\max}

Tab. 8 Technické parametry pece MIWY calor K model V30

Technické parametry	
Maximální teplota	1260°C
Vnitřní výška/ šířka/ hloubka	300/300/300 mm
Vnější výška/ šířka/ hloubka	810/800/770 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



Obr. 25 Pec MIWY calor K v30

9 OZAŘOVÁNÍ A PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK

9.1 Příprava zkušebních tělísek

Zkušební materiál pro naše měření nám byl poskytnut firmou PTS v podobě normalizovaných tělísek pro zkoušku tahem dle normy ČSN EN ISO 527. Zkušební tělíska byla vyrobena vstřikováním.

9.2 Ozařování zkušebních tělísek (síťování)

Ozařování zkušebních tělísek bylo provedeno firmou BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG, sídlící v Německu.

Zkušební tělíska byla uložena a rozmístěna na několik palet (viz Obr.26) tak, aby došlo k rovnoměrnému ozaření každého tělíska. K ozaření bylo použito beta záření za použití elektronového urychlovače o energii záření 10MeV. Zkušební tělíska byla vystavena dávkám záření 33, 66, 99, 132, 165 a 198kGy.



Obr. 26 Uložení zkušebních tělísek [14]

Ozařování se uskutečňovalo v několika okruzích, protože není možné materiál vystavit ihned velké dávce záření. Kdybychom tak učinili, byl by materiál vystaven příliš velké energii a došlo by k jeho znehodnocení vlivem vysoké teploty. [14]

9.2.1 Stupeň zesíťování

Pomocí této zkoušky se zjišťuje, do jaké míry materiál zesíťoval. Tuto zkoušku provedla firma BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG.

Postup měření stupně zesíťování neboli gel content byl proveden v souladu s normou EN ISO 579.

Nejprve byl navážen a následně rozdrcen na malé částičky jeden gram materiálu. Výsledné částičky byly namočený do 150 ml roztoku kyseliny mravenčí (HCOOH) a povařeny přibližně po dobu 6 hodin. Dále byly částičky vytaženy a sušeny ve vakuu při teplotě 100⁰C po dobu 3 hodin nebo po dobu potřebnou k získání konstantní váhy.

Pro vyhodnocení stupně zesíťování byl použit vzorec:

$$\text{Stupeň zesíťování (gel content)} = \frac{\text{konečná váha}}{\text{počáteční váha}} \times 100$$

Vlastnosti materiálu záleží na stupni zesíťování, jako jsou například pevnost, modul pružnosti nebo tvrdost.

Tab. 9 Stupeň zesíťování

Stupeň zesíťování	
Dávka ozáření v (kGy)	Stupeň zesíťování v (%)
33	46,1
66	60,4
99	66,1
132	74,0
165	75,4
199	77,5

9.2.2 Měrné jednotky techniky ozařování

U radiačního sítování, určuje v první řadě dávka ozáření požadované změny vlastností, tzn. množství absorbované energie záření na měrnou jednotku hmoty.

Dávka intenzity záření (dosis) = *absorbované energii záření / hmotnost*

Jednotka intenzity je gray [Gy], dříve to byl rad.

$$1\text{Gy} = 1 \text{ Joule/kg} = 100 \text{ rad}$$

$$10\text{kGy} = 1\text{Mrad}$$

Energie záření absorbovaná výrobkem za časovou jednotku a vztažená na hmotnost je dávková intenzita záření.

$$1\text{Gy/s} = 1\text{Watt/kg} = 0,36\text{Mrad/h}$$

Penetrace (hloubka pronikání) vysoce energetických elektronů popřípadě gama záření je závislá na jejich energii. Měrná jednotka energie je joule [J], dříve [eV].

$$1\text{MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

Výkon zdroje radioaktivního záření je charakterizován jeho aktivitou. Jednotka pro aktivitu je Becquerel [Bq], dříve: Curie [Ci].

$$1\text{Bq} = 1 \text{ rozpad/s}$$

$$1\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

9.3 Statistické vyhodnocování výsledků

Při vyhodnocování získaných dat bylo použito vztahů pro statistické vyhodnocování, které jsou následovné:

- Aritmetický průměr „ \bar{x} “: z n naměřených výsledků se udělá suma dělena jejich počtem

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

- Rozptyl „ s^2 “ je definován jako střední hodnota kvadrátů odchylek od střední hodnoty .

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i^2 - 10\bar{x}^2) \quad (6)$$

- Směrodatná odchylka „ s “, je absolutní hodnota druhé odmocniny rozptylu „ s^2 “.

$$s = |\sqrt{s^2}| \quad (7)$$

- Střední kvadratická chyba aritmetického průměru „ σ “. Využívá se pro hodnocení přesnosti měření.

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - 10 \cdot \bar{x}^2)}{n(n-1)}} \quad (8)$$

[19]

10 PROVEDENÁ MĚŘENÍ

10.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

DSC měření probíhalo na diferenčním skenovacím kalorimetru Perkin Elmer Pyris 1DSC podle normy ISO 11357. Před samotným měřením se nachystaly zkušební vzorky. Ty byly zhotoveny ze zkušebních tělísek pro tahovou zkoušku v podobě jemných pilinek. Ty se nejdříve navážily. Hmotnost vzorku se pohybovala od 5-10 mg. Navážené vzorky se umístily a uzavřely do hliníkových pánviček (Obr. 20). Takto připravené vzorky se mohly vkládat do měřicího přístroje spolu s referenčním vzorkem. Jako inertní atmosféra byl použit dusík.

Pro měření byl v počítači nastaven program: počáteční teplota 80°C, konečná teplota 330°C, rychlost ohřevu byla 10°C/min.

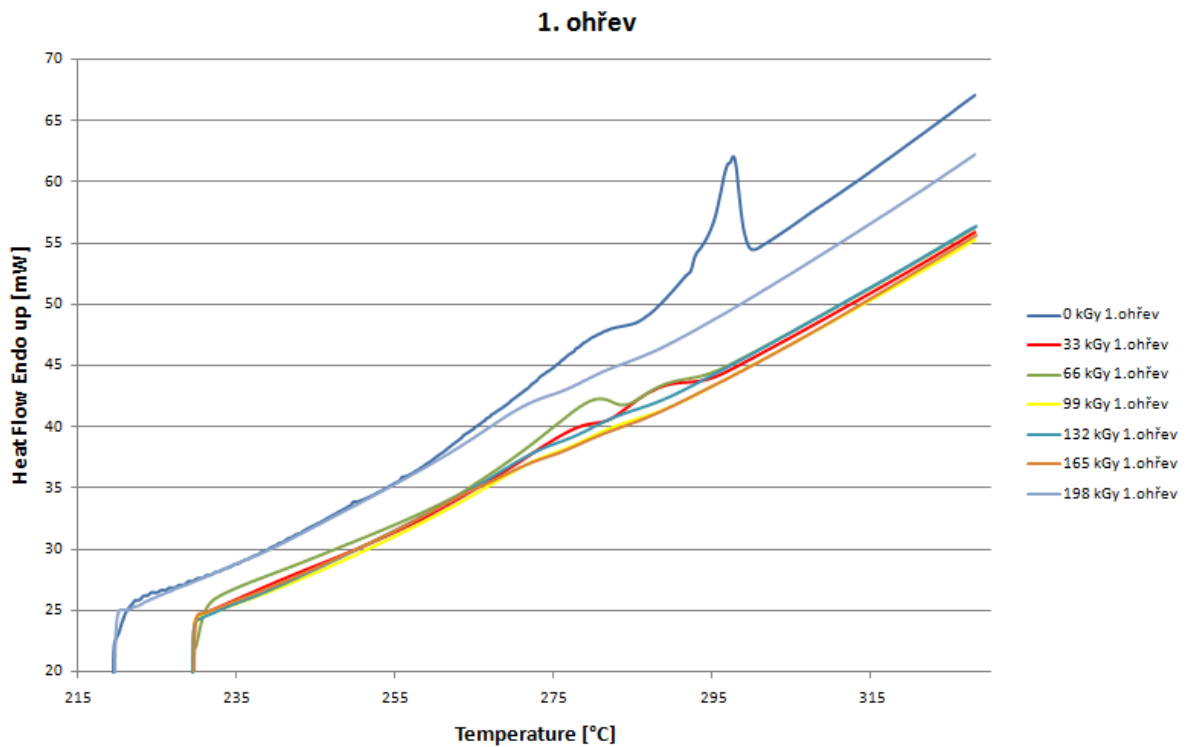
Průběh měření měl tři fáze. 1.ohřev- přístroj byl vyhřát na 80°C, pak se spustilo měření. Po dosažení 330°C se na této teplotě setrvalo 2 minuty a pak začalo chlazení. Při dosažení 80°C se na ní zůstalo 2 minuty a pak začal 2. ohřev do 330°C.

10.1.1 Výsledky měření DSC

Pomocí tohoto měření se měl zjistit vliv zvyšující se dávky ozáření na teplotu tání T_m polyamidu 9T.

Tab. 10 Výsledky diferenční skenovací kalorimetrie

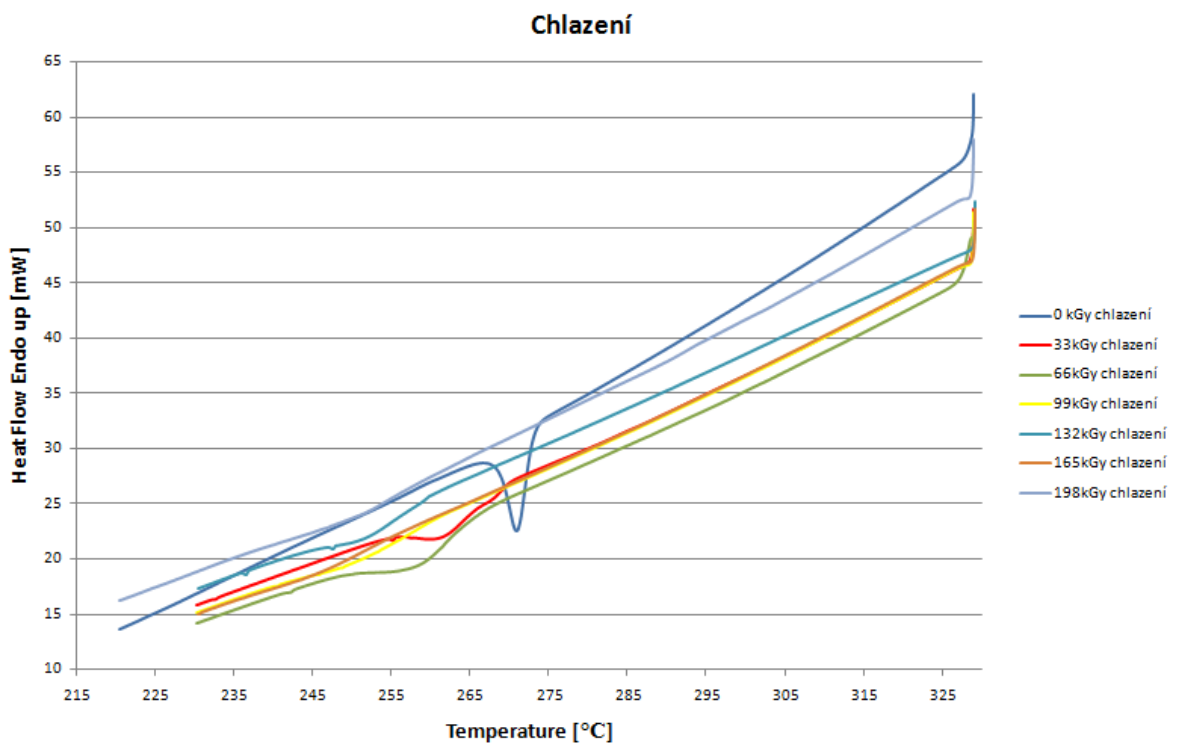
Dávka ozáření (kGy)	m (mg)	Ohřev				Chlazení	
		1. ohřev		2. ohřev		1. peak (°C)	2. peak (°C)
		1. peak (°C)	2. peak (°C)	1. peak (°C)	2. peak (°C)		
0	8,7	279,69	297,69	284,42	293,69	271,00	
33	7,2	276,61	288,37	279,27		261,38	268,00
66	9,5	279,26	289,36	279,84		258,23	
99	5,4	271,68	282,60	273,01		248,95	
132	6,1	272,59	282,55	274,17		251,84	
165	5,2	271,59	286,64	270,78		245,74	
199	7,2	270,75	281,49	271,51		251,63	



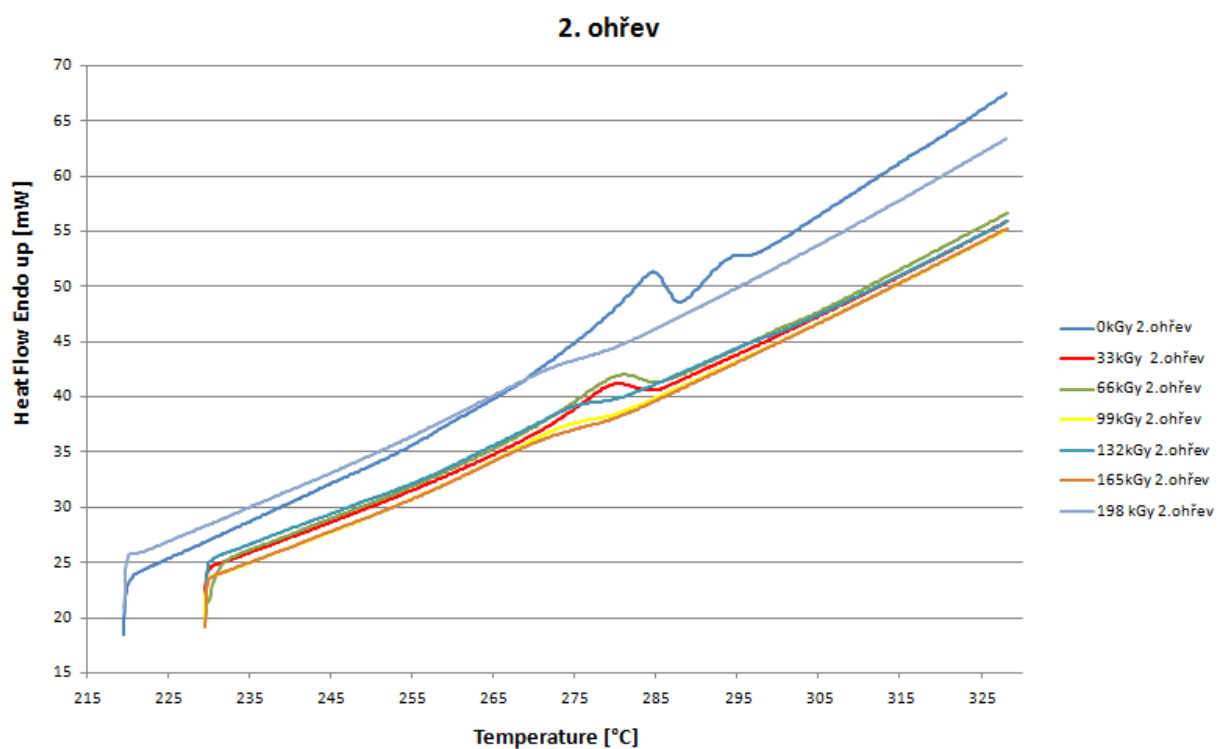
Obr. 27 Graf 1. ohřev

První ohřev (Obr.27) byl proveden pro smazání tepelné historie materiálu po předěšlém zpracování. Tento jev můžeme pozorovat v podobě dvou píků, která má každá z křivek. Dále je patrné, že se zvyšující se dávkou záření se velikost těchto píků zmenšuje.

Na Obr.28 vidíme druhou fázi procesu diferenční skenovací kalorimetrie – chlazení, kde polyamid 9T krystalizuje. Teplota krystalizace se vlivem zvyšující se dávky ozáření snižuje.

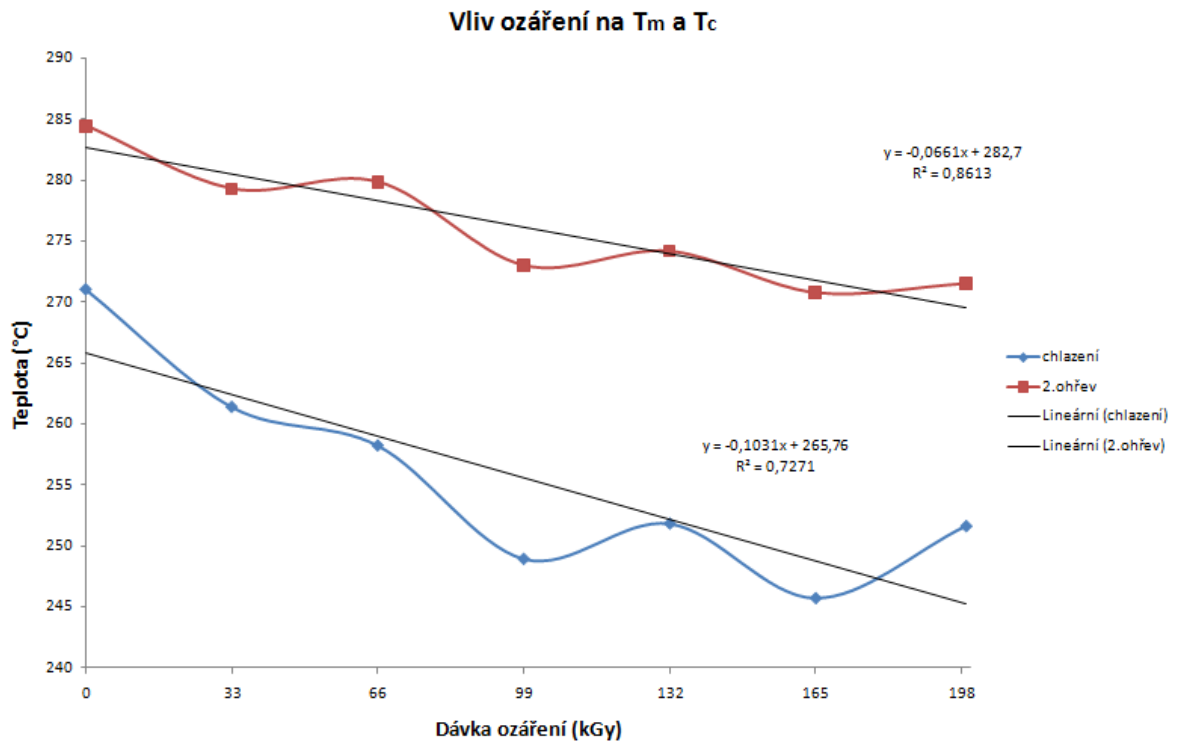


Obr. 28 Graf chlazení



Obr. 29 Graf 2. ohřev

Na výše uvedených obrázcích vidíme jednotlivé fáze měření (1.ohřev, chlazení, 2.ohřev).



Obr. 30 Závislost dávky ozáření na teplotě

Na Obr.30 můžeme vidět, že s rostoucí dávkou záření teplota tání a teplota krystalizace nezesíťované části materiálu klesá. To je způsobeno tím, že při ozařování se snižuje obsah krystalické fáze a vznikají tenčí lamely, což právě zapříčiní pokles teploty tání.

10.2 Termogravimetrická analýza

Před měřením se nachystají zkušební vzorky. Navážka byla 15-25 mg. Vzorky se nařezaly na drobné krychličky pomocí pásové pily.

Měření na termogravimetru značky Setaram Setsys Evolution 1200 probíhala podle normy ISO 11358. Celý přístroj se ovládá pomocí připojeného počítače, kromě vysouvání a zasouvání termováh.

Jako první se spustí počítač zároveň s termogravimetrem. Poté se vytárují váhy pro nejpřesnější výsledky měření. Vysune se rameno termogravimetru s váhami. Kelímek pro uložení vzorku se nejdříve vyčistí dusíkem, aby v něm nezůstaly nežádoucí zbytky a jiné nečistoty, proto se také kelímek i vzorek uchopuje pomocí pinzety a chirurgických rukavic bez prášku. Rameno termogravimetru se zasune zpět, poté se nechá ustálit po dobu přibližně 5 minut a odečte se hodnota váhy prázdného kelímku. Vyjede se zpět s termogravimetrem nahoru a do kelímku se vloží vzorek a pak se váhy zasunou zpět dolů. Termováhy zváží hmotnost vzorku.

Také musí být nastaveno prostředí vhodné k měření. Nejdříve se pustí pumpa. Dále se uzavřou trubky. Když se dosáhne tlaku 50 hPa, zapne se vakuum. Počká se 5 minut, vypne se vakuum i uzavření trubek a pak se vypne i pumpa. Potom se zapne nosný plyn, čímž se začne vyměňovat prostředí v termogravimetru. V našem případě helium za vakuum. Aby došlo k dobrému průplachu prostředí, nechá se běžet průplach 20-30 minut. Poté se nastaví zvolený průtok hélia a spustí se chlazení přístroje, kterým je voda.

Pro měření se nastavil program v připojeném počítači: počáteční teplota 25°C, konečná teplota 600°C, rychlost ohřevu byla 10°C/min, průtok hélia 30ml/min.

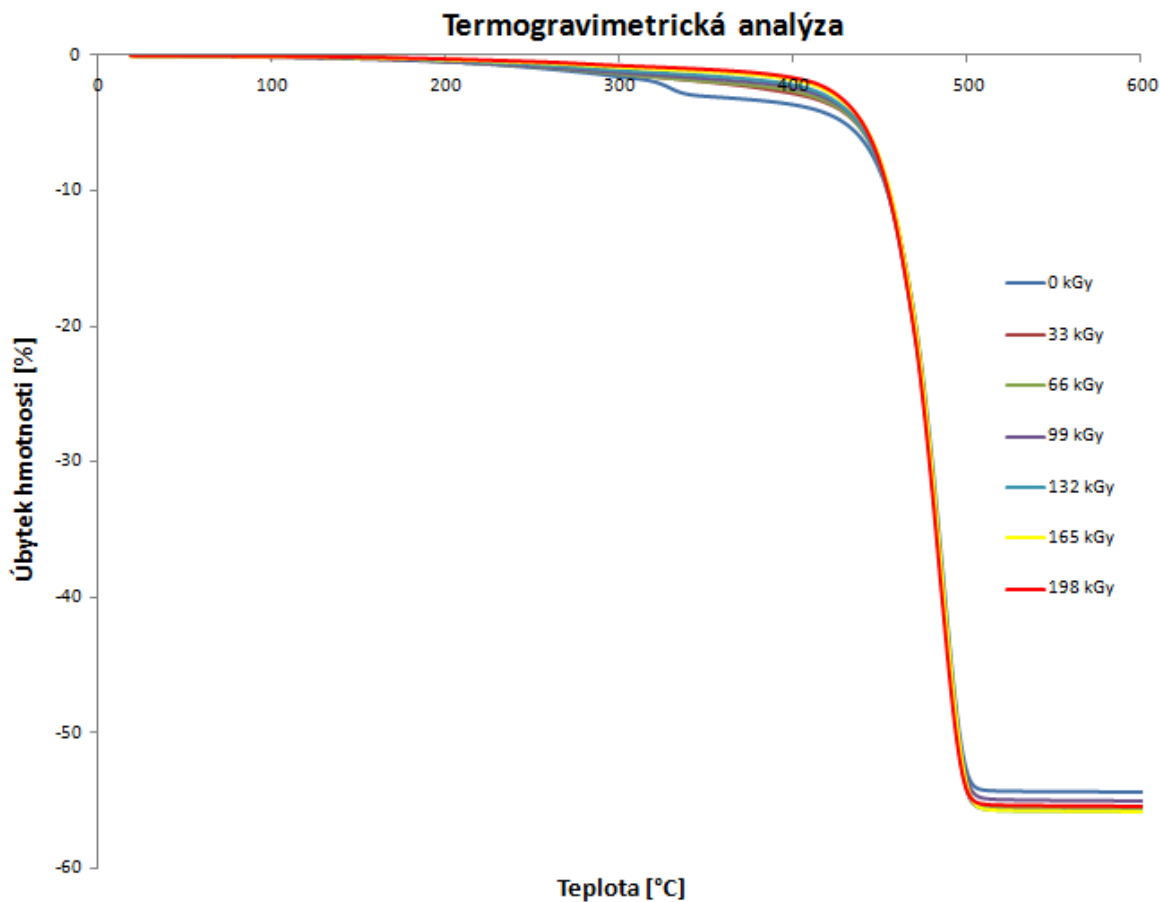
10.2.1 Výsledky měření TGA

Termogravimetrickou analýzou se zjišťoval vliv ozařování polyamidu 9T na jeho hmotnostní úbytek a jeho složení.

Tab. 11 Naměřené hodnoty pro TGA

Dávka ozáření (kGy)	m (mg)	T ₁ (°C)	T _i (°C)	T ₂ (°C)	Úbytek hmotnosti (%)	
0	21,941	291,14	329,54	340,84	-3,1	-54,4
		460,53	485,73	497,43	-51,3	
33	19,333	458,41	484,89	496,99	-55,7	
66	15,516	457,41	482,89	496,97	-55,6	
99	19,002	457,22	484,53	497,36	-55,0	
132	18,804	456,71	489,39	497,41	-55,8	
165	26,37	457,75	484,2	497,93	-55,9	
199	20,095	457,82	484,23	496,97	-55,4	
				\bar{x}	-55,4	
				s	0,5	

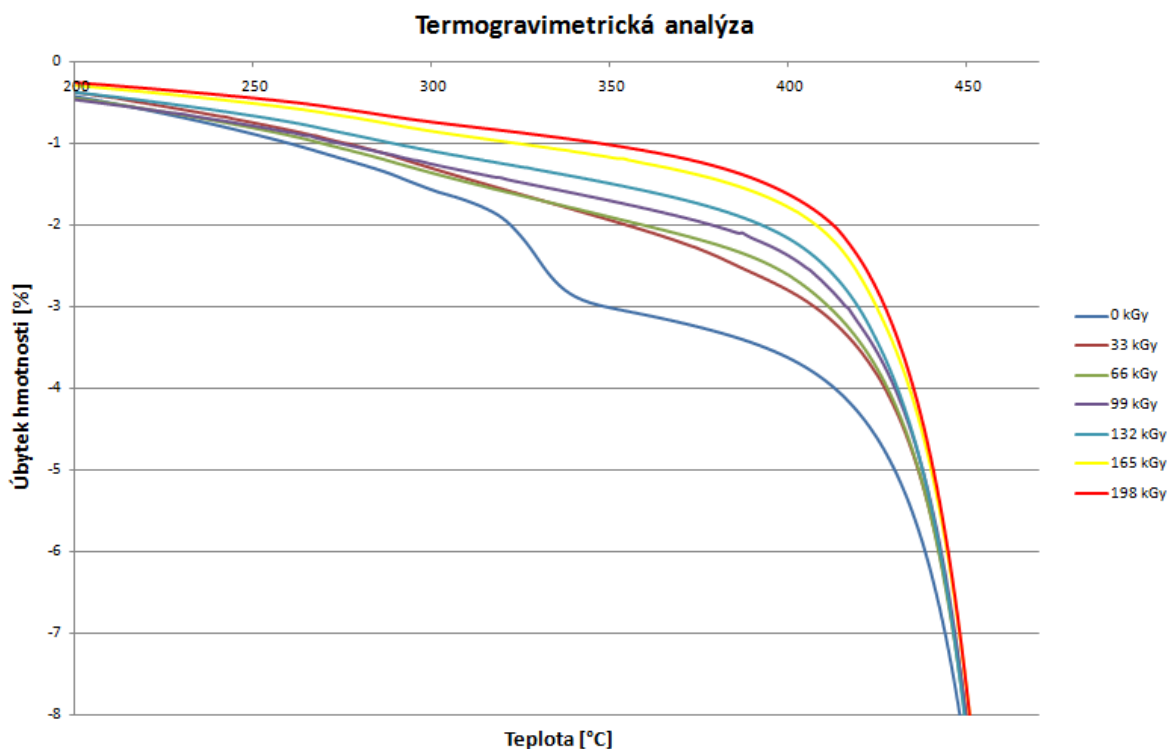
T₁-počáteční teplota, T_i- teplota nejrychlejšího úbytku hmotnosti, T₂-konečná teplota



Obr. 31 Úbytek hmotnosti polyamidu 9T

Z provedených měření a z přiloženého grafu vidíme, že neozářený polyamid 9T degraduje ve dvou stupních. To je způsobeno tím, že v neozářený polyamid 9T je nezesíťovaný a v prvním stupni degraduje síťovací činidlo. První degradace začíná při $T_1=291^\circ\text{C}$ a končí při teplotě $T_2=341^\circ\text{C}$, nejrychlejší úbytek hmotnosti je teplotě $T_i=329,5^\circ\text{C}$. V prvním stupni degradace je úbytek hmotnosti -3,1%. Druhý stupeň degradace nastává při teplotě $T_1=460,5^\circ\text{C}$, končí při teplotě $T_2=497^\circ\text{C}$, nejrychlejší úbytek hmotnosti je při $T_i=486^\circ\text{C}$ a úbytek hmotnosti je -51,2%. Celkový úbytek je tedy -54,3%.

Ozářené vzorky polyamidu 9T degradují v jednostupňovém mechanismu. Důvodem je spotřebování síťovacího činidla při ozařování.



Obr. 32 Detail naměřených hodnot úbytku hmotnosti

Na Obr.32 můžeme vidět jednotlivé průběhy závislosti úbytku hmotnosti v procentech na teplotě. K největším rozdílům dochází v oblasti od 250°C do 400°C, kde ozářený materiál vykazuje v této oblasti nižší úbytek hmotnosti oproti neozářenému. Se zvyšováním dávky záření se rozdíl v úbytku hmotnosti ještě dále zvyšuje. Tento rozdíl se však vyrovná při teplotě okolo 450°C.

Z naměřených hodnot vyplývá, že celkový úbytek materiálu je u všech měřených vzorků stejný. To lze vidět na Obr.31, kde průměrný hmotnostní úbytek je $55,4\% \pm 0,5\%$. Z čehož vyplývá, že zbylých zhruba 45% odpovídá skelným vláknům, jež jsou v matici polyamidu 9T obsaženy. Dále z těchto výsledků můžeme usuzovat, že nad teplotou 400°C dochází k pomalému „odpařování“ materiálu. Po testu tedy zůstanou z původního vzorku jen skelná vlákna.

10.3 Termomechanická analýza

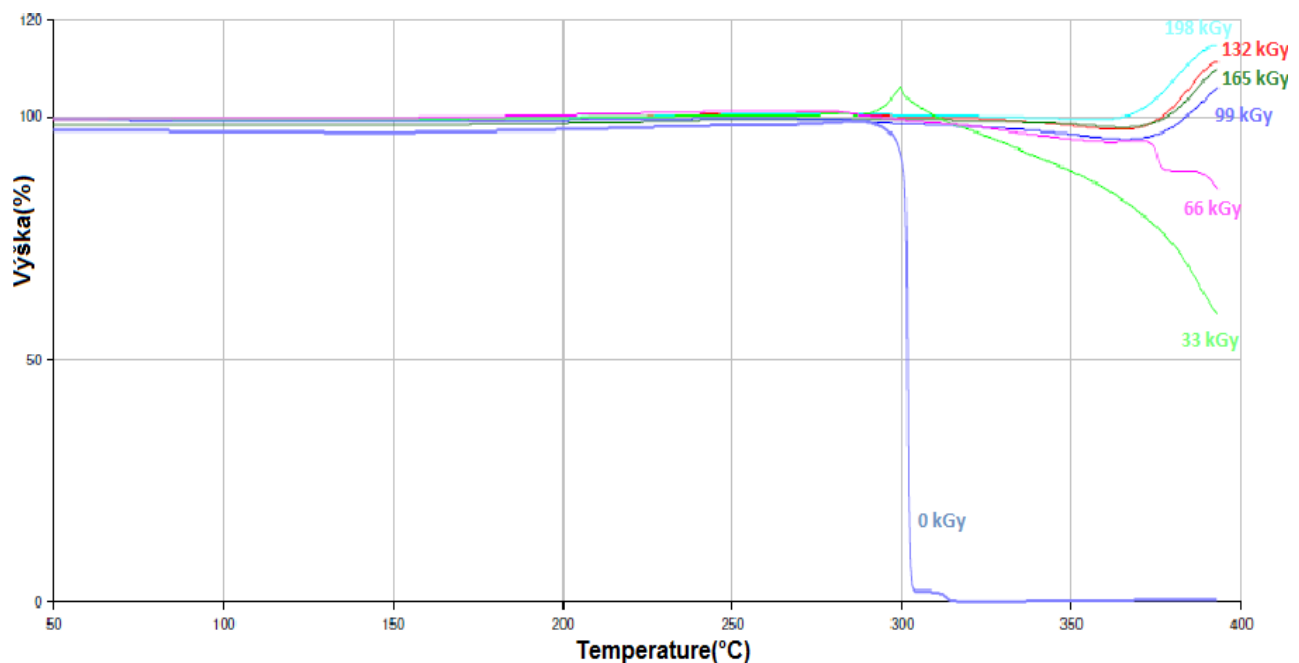
Vzorky pro termomechanickou analýzu se připravovaly z normalizovaných tělísek pro tahovou zkoušku. Rozměry vzorku byly 4x4mm s výškou 3mm.

Pro měření se nastavil měřicí program v počítači: počáteční teplota 50°C, konečná teplota 400°C, rychlost ohřevu byla 20°C/min, zatěžující síla 150mN.

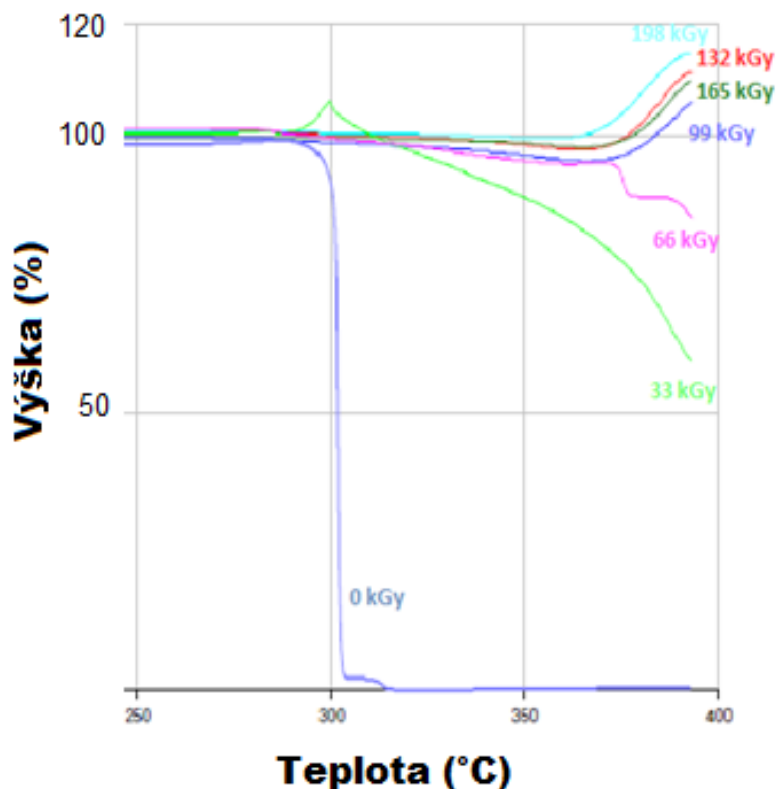
Termomechanická analýza probíhala podle normy ISO 11359 na přístroji Perkin Elmer DMA 7e. Pro měření se použila penetrační metoda se statickou zatěžující silou. Nejdříve se přístroj nechal vyhřát na teplotu 50°C a na této teplotě se ponechal 1 minutu. Poté se spustil proces s rychlostí ohřevu 20°C/min k dosažení teploty 400°C

10.3.1 Výsledky měření TMA

Tímto měřením se zjišťoval vliv ozáření na tvarovou stabilitu polyamidu 9T při zahřívání nad teplotu tání.



Obr. 33 Graf termomechanické analýzy polyamidu 9T



Obr. 34 Oblast grafu 250-400°C

Z Obr.34 je patrné, že neozářený materiál je tepelně stabilní až do teploty 300°C (teplota tání nezesíťovaného polymeru). Nad touto teplotou dochází ke ztrátě tepelné stability- roztaví se. U polyamidu 9T ozářeného dávkou 33kGy je viditelný pík v oblasti teploty tání nezesíťovaného polymeru. Tento pík je způsoben uvolněním zbytku síťovacího činidla z matrice polymeru. Z obrázku je dále patrné, že polyamid 9T je od dávky záření 99kGy tepelně stabilní do teploty 400°C kde následně pak dochází k tepelné degradaci (polymer se „nafukuje“ a zvětšuje svůj objem).

10.4 Zkouška tepelné odolnosti

Zkouška teplotní odolnosti nám má přiblížit naměřené výsledky z termomechanické analýzy. Pro tuto zkoušku byla použita tělíska v podobě normalizovaných tyčinek o rozměrech 80x10x4 mm a tělíska se zatížením 1,5Nmm.

V první fázi zkoušky byl materiál podroben předehřevu v horkovzdušné troubě Mora 4807. Tento předehřev probíhal za konstantního zvyšování teploty z 50°C na 220°C po dobu 30min. V druhé fázi byly vzorky zahřívány v peci MIWYcalor K v30i. Nastavené a naměřené teploty jsou zapsány v tabulce 12.

Tab. 12 Záznam času a teplot měření

Čas [min.]	Teplota [°C]*	Teplota [°C]**
0	90	74
5	90	82
10	90	83
15	250	151
20	250	211
25	250	214
30	250	224
40	250	251
50	250	254
60	250	255
70	300	282
80	300	296
90	300	304
100	350	342
110	350	352
120	350	357

* Nastavená teplota, ** Skutečná teplota okolí

10.4.1 Výsledky zkoušky tepelné odolnosti

Na následujících obrázcích vidíme, jak se jednotlivé zkušební tělíska s rostoucí teplotou deformují a mění svůj vzhled.

Obr. 35 zobrazuje stav zkušebních tělísek při teplotě 220°C. Zkušební tělíska se ne-deformují, drží si svůj tvar a nemění se ani jejich barva.

0kGy 33kGy 66kGy 99kGy 132kGy 165kGy 198kGy 0kGy 33kGy 66kGy 99kGy 132kGy 165kGy 198kGy



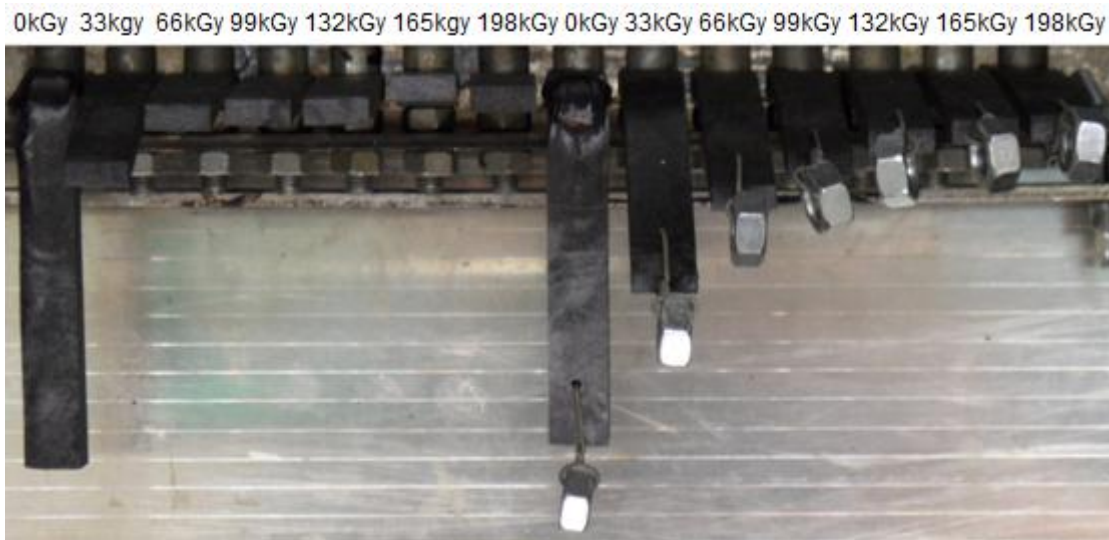
Obr. 35 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 30min. při teplotě 220°C

0kGy 33kGy 66kGy 99kGy 132kGy 165kGy 199kGy 0kGy 33kGy 66kGy 99kGy 132kGy 165kGy 199kGy



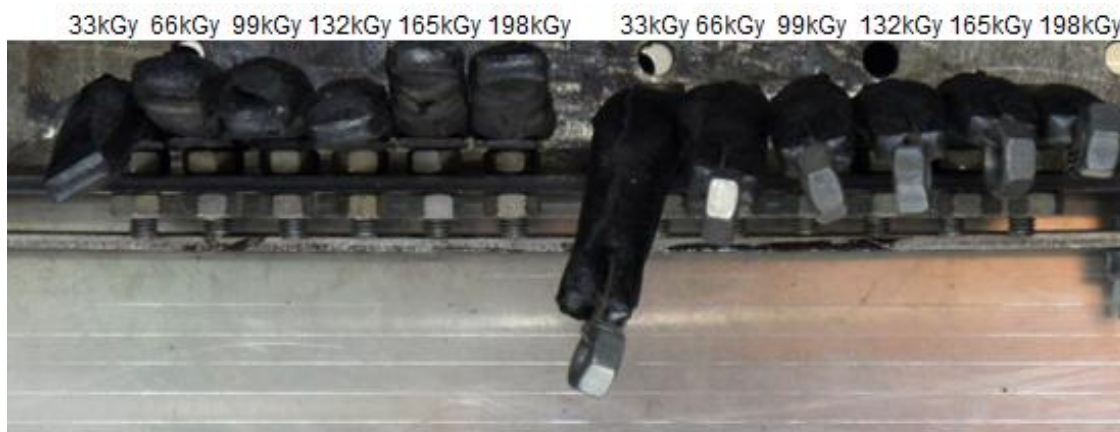
Obr. 36 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 60min. o teplotě 250°C

Obr. 36 vidíme, že vlivem zvýšení teploty na 250°C se začíná měnit barva zkušebních tělísek vlivem povrchové degradace. Jejich tvar se zatím nijak nemění.



Obr. 37 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 90min. o teplotě 300°C

Obr. 37 zobrazuje stav zkušebních tělísek při teplotě 300°C, což je teplota tání PA9T. Neozářená zkušební tělíska (0kGy) se roztavilo. Ozářená zkušební tělíska 33kGy až 198kGy se velmi nepatrně začínají deformovat svou vlastní tíhou, ale mají určitou pevnost. Tělíska se zatížením se deformují o trochu více vlivem zatížení. Lze vidět, že se zvyšujícím se ozářením deformace klesá. Zkušební tělíska úplně zčernala, ale mají stále stejný tvar.



Obr. 38 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 120min. o teplotě 350°C

Obr. 38 zobrazuje stav zkušebních tělísek 50°C nad teplotou tání PA9T. Zkušební tělíska 33kGy až 198kGy se deformují pod svou tíhou, ale stále mají určitou pevnost. Je vidět, že se změnil tvar zkušebních tělísek a také se zvětšil jejich objem, kromě neozářeného PA9T, který se úplně roztekl.

ZÁVĚR

Náplní této diplomové práce bylo zkoumání vlivu ozáření na termomechanické vlastnosti polyamidu 9T. Byla provedena termomechanická analýza, termogravimetrická analýza, diferenční skenovací kalorimetrie, zkouška teplotní odolnosti a byl změřen stupeň zesíťování. Tyto zkoušky byly udělány na neozářených a ozářených zkušebních tělískách (dávky záření 33,66,99,132,165 a 198kGy).

Z provedených měření bylo zjištěno, že ozářená polyamidová tělíska vykazují zlepšení termomechanických vlastností (teplota tání, tvarová stálost, úbytek hmotnosti) na rozdíl od neozářených zkušebních tělísek. Termogravimetrickou analýzou se zjistilo, že složení polyamidu 9T odpovídá uvedeným údajům výrobce tohoto materiálu, a že tento materiál začne degradovat a ztrácet se nad teplotou 400°C, což je 100°C nad teplotou tání neozářeného materiálu. Pomocí termomechanické analýzy se zjistilo, že od dávky 99kGy se výrazně zvýšila teplotní stabilita měřeného polyamidu 9T. Měření tepelné odolnosti bylo vizuální ukázkou termomechanické analýzy. Diferenční skenovací kalorimetrie nám ukázala, že zvyšováním dávky záření se snižuje krystalinita zkoušeného materiálu a tím se snižuje teplota tání nezesíťované části matrice polymeru.

Díky tomu, že ozářený polyamid 9T vykazuje výbornou tepelnou odolnost do vysokých teplot, dal by se použít v elektrotechnickém průmyslu k výrobě elektronických částí. Narůstající požadavky na větší tepelnou stabilitu se objevují i v automobilovém průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie I, Brno VUT*. 1987.
- [2] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2nd ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [3] Technologie II. Katedra strojírenské technologie.
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm#012
(accessed Nov 05, 2010).
- [4] Keramika, kompozity, polymery. PEDAGOGICKÁ FAKULTA Masarykovy univerzity. www.ped.muni.cz/wphy/FyzVla/FMkomplet3.htm (accessed Jan 10, 2011).
- [5] BLAŽEK, A. *Termická analýza*. 1st ed. Praha 1: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972. 296 p. ISBN 04-626-72.
- [6] VONDRÁČEK, P., et al. *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. 1st ed. Praha: VŠCHT Praha v Čs. redakce VN MON, 1988. 235 p.
- [7] BGS - Beta-Gamma-Service. [online]. Dostupný z www: <<http://www.bgs.de>>
- [8] FUKÁTKO, T. *Detekce a měření různých druhů záření*. 1st ed., Praha technická literatura BEN 2007. ISBN 97-80-7300-193-3.
- [9] Encyklopedie energie-radioaktivní záření, 2010. Energy web.
http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&slovník_page=rad_zar.html .
- [10] PINKAS, J., LOSOS, Z. Termická analýza. *Úloha 8. Termická analýza* [online]. Available from http://sci.muni.cz/chemsekc/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf
- [11] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy. 3. Termické metody všeobecně. Uspořádání experimentů* [online].
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska3.pdf>
- [12] GROENEWOUD, W. *Characterisation of polymers by thermal analysis*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 390 s. ISBN 0444506047
- [13] JOSEPH MENCZEL, D., BRUCE PRIME, R. *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009. 688 p. ISBN ISBN 978-0-471-76917-0
- [14] SCHINDLEROVÁ, L. *Vliv množství síťovacího činidla na vlastnosti ozařovaného PA*. Zlín: UTB Zlín, 2009. 75 p.

- [15] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy. 6. Termická gravimetrie a termická mechanická analýza* [online].
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>
- [16] JANDA, M. *Plastové karoserie: inspirace trabantem. 21. století*, 2011, no. 3, p. 80–81.
- [17] MLEZIVA, J. *Polymery: Výroba, struktura a použití*. 1st ed. Brno: Sobotáles, 1993. 528 p. ISBN 80-901570-4-1.
- [18] *Diferenciální skenovací kalorimetrie*, 2011. Katedra strojírenské technologie.
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf .
- [19] ŠESTÁK, J. *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek: Teoretická termická analýza*. 1st ed. Praha: Academia, Československá akademie věd, 1982. 348 p.
- [20] *TMA PT-product brochure*, 2011. Linseis thermal analysis.
<http://www.dilatometer.com/product-brochures.html>
- [21] *Termomechanical analysis*, 2011. sump4.com.
<http://www.sump4.com/downloads/TMA.ppt> .
- [22] ROBERT WOODS, J., PIKAEV, K. *Applied radiation chemistry: Radiation Processing*. New York: John Wiley and Sons, 1994. ISBN 0-471-54452-3.
- [23] STEPHEN DAVIDSON, R. *Exploring the Science technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*. London: Sita Technology Limited, 1999. ISBN 0947798412.
- [24] *Návod k použití*. Mora.
http://www.mora.cz/vestavne_spotrebice/trouby_a_desky_pro_vestavny_sporak .

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA	Polyamid	
PVC	Polyvinylchlorid	
PE	Polyetylen	
PP	Polypropylen	
PS	Polystyren	
EP	Epoxidové pryskyřice	
POM	Polyoxymetylen	
PMMA	Polymethylmetakrylát	
PBI	Polybenzenimid	
PEI	Polyetenimid	
PSU	Polysulfol	
PPS	Polyfenylsulfid	
PTFE	Polytetrafluoretylen	
PI	Polyimid	
PF	Formaldehydové pryskyřice	
UF	Močovinoformaldehydové pryskyřice	
Co ₆₀	Raionuklid kobaltu	
T _m	Teplota tání	[°C]
T _g	Teplota skelného přechodu	[°C]
T _c	Teplota krystalizace	[°C]
H	je entalpie	
T	absolutní teplota	[°C]
S	entropie	
G	volná entalpie	

C_p	měrné teplo
\bar{x}	Aritmetický průměr
s^2	Rozptyl
s	Směrodatná odchylka
σ	Střední kvadratická chyba aritmetického průměru

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Amorfní struktura	13
Obr. 2 Semikrystalická struktura	13
Obr. 3 Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty[2]	14
Obr. 4 Lineární polymery[4].....	15
Obr. 5 Rozvětvené polymery[4]	15
Obr. 6 Zesíťované polymery[4]	15
Obr. 7 Spektra elektromagnetického záření [14]	17
Obr. 8 Gama záření [9]	18
Obr. 9 Korpuskulární záření alfa [9].....	18
Obr. 10 Záření beta [9]	19
Obr. 11 Radiační zesíťování[7].....	21
Obr. 12 Průnik beta záření [7]	22
Obr. 13 Průnik gama záření [7]	23
Obr. 14 Typický průběh TA křivek s vyznačením základních útvarů [6]	30
Obr. 15 Druhy metod termomechanické analýzy [20]	34
Obr. 16 Příklad konstrukce přístroje TMA [21]	35
Obr. 17 Příklad konstrukce přístroje pro	37
Obr. 18 Princip měření na diferenčním skenovacím kalorimetru [18].....	39
Obr. 19 Perkin Elmer Pyris 1 DSC	45
Obr. 20 Hliníková pánvička.....	45
Obr. 21 SETSYS Evolution 1200	47
Obr. 22 Kelímek na vzorek zavěšený pod váhou	47
Obr. 23 Perkin Elmer DMA 7e	48
Obr. 24 Horkovzdušná trouba Mora 4807 [24]	49
Obr. 25 Pec MIWYcalor K v30	50
Obr. 26 Uložení zkušebních tělísek [14]	51
Obr. 27 Graf 1. ohřev	56
Obr. 28 Graf chlazení.....	57
Obr. 29 Graf 2. ohřev	57
Obr. 30 Závislost dávky ozáření na teplotě	58
Obr. 31 Úbytek hmotnosti polyamidu 9T	61

Obr. 32 Detail naměřených hodnot úbytku hmotnosti.....	62
Obr. 33 Graf termomechanické analýzy polyamidu 9T	63
Obr. 34 Oblast grafu 250-400°C.....	64
Obr. 35 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 30min. při teplotě 220°C	66
Obr. 36 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 60min. o teplotě 250°C.....	66
Obr. 37 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 90min. o teplotě 300°C.....	67
Obr. 38 Zobrazení zkušebních tělísek PA9T v různých dávkách ozáření v čase 120min. o teplotě 350°C.....	67

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Polymery k síťování [7].....	25
Tab. 2 Metody termické analýzy vhodné pro polymery a vlákna [11].....	28
Tab. 3 Materiálové vlastnosti Duramidu	44
Tab. 4 Technické parametry přístroje Perkin Elmer Pyris 1 DSC.....	46
Tab. 5 Technické parametry přístroje Setaram Setsys Evolution 1200.....	46
Tab. 6 Technické parametry přístroje Perkin Elmer.....	48
Tab. 7 Technické parametry trouby Mora 4807	49
Tab. 8 Technické parametry pece MIWY calor K model V30.....	50
Tab. 9 Stupeň zesíťování	52
Tab. 10 Výsledky diferenční skenovací kalorimetrie	55
Tab. 11 Naměřené hodnoty pro TGA	60
Tab. 12 Záznam času a teplot měření	65

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Duramidu 1/2

Příloha P II: Materiálový list Duramidu 2/2

Příloha P III: Certifikát ozařování 1/2

Příloha P IV: Certifikát ozařování 2/2

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST DURAMIDU 1/2



Plastic Technologie Service
Marketing- & Vertriebs-GmbH
Hautschmühle 3
D-91587 Adelshofen
Fon +49-(0)9865-821
Fax +49-(0)9865-720
info@pts-marketing.de
www.pts-marketing.de

PTS-MARKETING

TECHNICAL INFORMATION

>V-DURAMID-9TH2G9 * M800/13 natur
Spezial-HT-Polyamid 9T/45%GF

07.12.2009

PROPERTIES		UNIT	STANDARD	VALUES
PHYSICAL				
Density		g/cm ³	ISO 1183	1,52
Mould Shrinkage	(plate 61*61*2) [md/pmd]	%	ISO 294-4	0,4/1,1
Water Absorption	(24 h)	%	ISO 62	0,1
Water Absorption	(saturation)	%	ISO 62	0,9
MECHANICAL				
Izod-Impact Strength notched	+23/-30°C	kJ/m ²	ISO 180/A	11
Charpy-Impact Strength notched	+23/-30°C	kJ/m ²	ISO 179-1/1eA	11
Charpy-Impact Strength	+23/-30°C	kJ/m ²	ISO 179-1/1eU	70
Tensile Yield Strength	(50mm/min)	MPa	ISO 527-1/2	230
Tensile Modulus	(1mm/min)	MPa	ISO 527-1/2	15000
Elongation at Break		%	ISO 527-1/2	2
Flexural Strength		MPa	ISO 178	300
Flexural Modulus	+23 °C	MPa	ISO 178	11000
Flexural Modulus	+90 °C	MPa	ISO 178	
THERMAL				
VICAT Softening Temperature	50°C/h 9,8 N	°C	ISO 306	276
VICAT Softening Temperature	50°C/h 49 N	°C	ISO 306	245
HDT (Heat Distortion Temp.)	0,45 MPa	°C	ISO 75-1/2	
HDT (Heat Distortion Temp.)	1,81 MPa	°C	ISO 75-1/2	260
Ball Indentation test	125 °C		DIN EN 60695-10-2	
Ball Indentation test	165 °C		DIN EN 60695-10-2	
Limit Temperature	after 20 000 h	°C	IEC 60216	
ELECTRICAL				
Tracking Index-CTI	Solution A/B	V	IEC 60112	
Dielectric Strength	(2 mm)	kV/mm	ASTM D149	
FLAMMABILITY				
UL94	(0,8/1,6/3,2)mm	class	UL 94	HB/HB/HB
Glow wire test 2mm	(550/650/750/850/960) °C		DIN EN 60695-2-13	
Oxygen Index: LOI		%	ISO 4589	

Values: dry: test bars "as molded" stored 24h, 23°C

Values(): cond.: ISO 291 / ISO 1110 or: with V-PTS-CREAMID/CREAMON before cross-linking

PrintDate: 11.05.2010

The information presented here is true and accurate to the best of our knowledge, but without any guarantee.

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DURAMIDU 2/2



PTS-MARKETING

TECHNICAL INFORMATION

>V-DURAMID-9TH2G9 * M800/13 natur Spezial-HT-Polyamid 9T/45%GF

07.12.2009

Values on previous page are measured after irradiation cross-linking (Beta / 100 kGy).

Gel value (in formic acid) after cross-linking = 60 %.

>DURAMID-9TH2G9*M9000 black is an irradiation cross-linkable semi-aromatic high temperature Polyamide with 45 % glass fibre and highest temperature resistance.

>V-DURAMID-9TH2G9*9000 shows much lower warpage than normal PA6/GF- or PA6.6/GF-grades.

Water absorption and tendency to creep are very low.

The Stabilisation package (H2-stabilisation) is designed for electrical applications.

Glass transition temperature: 125°C

Processing conditions:

Melt temperature DSC : 304°C

after cross-linking : no melting at 350°C

Moulding temperature: 320 - 345°C

Mould temperature : 135 - 145°C

Temperatureprofile : V----->
FEEDING Z. DIE
320 / 345 / 340 / 330 / 325 °C +/- 5°

Pre-drying: The material is packed in multi-layer bags with Aluminium film and can be used without pre-drying. Humid material can be dried 2-5 h/80°C in a dry air oven (no influence on cross-linking rate); max. Humidity 0,12 %

Dehumidifying dryers with a condensate separator in the return air line have proved especially suitable. Good experience has been had with SOMOS dryers (Mann+Hummel / cooler and demister combination).

Storage: cool, dry and dark (maximum 1 year)

PŘÍLOHA P III: CERTIFIKÁT OZAŘOVÁNÍ 1/2

Zertifikat

BGS

IDEEN PLUS ENERGIE

BGS Industriestraße 9 93342 Saal
Tomas Bata University
Faculty of Technology
Assoc. Prof. Miroslav Manas
nam.T.G. Masaryka 275
762 72 Zlin
Tschechische Republik

Customer-no. : 330049
Date : 16.03.2011
Page : 1 of 2

Certificate-no.: 31300814

BGS-order-no.: 313.00636.01
Your order.: 15.03.2011...

Article: irradiation of samples
Batch: Prüfstäbe

Type of irradiation:	Electrons	1	Box(es)
Energy [MeV]:	10		
Min. dose [kGy]:	33,00		
Irradiation date:	15.03.2011		

measured surface dose [kGy]: 37,1

BGS-order-no.: 313.00636.02
Your order.: 15.03.2011...

Batch: Prüfstäbe
Article: irradiation of samples

Type of irradiation:	Electrons	1	Box(es)
Energy [MeV]:	10		
Min. dose [kGy]:	66,00		
Irradiation date:	15.03.2011		

measured surface dose [kGy]: 74,1

BGS-order-no.: 313.00636.03
Your order.: 15.03.2011...

Batch: Prüfstäbe
Article: irradiation of samples

Type of irradiation:	Electrons	1	Box(es)
Energy [MeV]:	10		
Min. dose [kGy]:	99,00		
Irradiation date:	15.03.2011		

measured surface dose [kGy]: 111,0

Bestrahlungszertifikat - Certificate of irradiation - Certificat d'irradiation
BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE



PŘÍLOHA P IV: CERTIFIKÁT OZAŘOVÁNÍ 2/2

Zertifikat

BGS

IDEEN PLUS ENERGIE

Certificate-no.: 31300814
Page : 2 of 2**BGS-order-no.:** 313.00636.04**Your order.:** 15.03.2011...

Batch: Prüfstäbe

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

132,00

Irradiation date:

15.03.2011

1 Box(es)

measured surface dose [kGy]: 148,7

BGS-order-no.: 313.00636.05**Your order.:** 15.03.2011...

Batch: Prüfstäbe

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

165,00

Irradiation date:

15.03.2011

1 Box(es)

measured surface dose [kGy]: 185,7

BGS-order-no.: 313.00636.06**Your order.:** 15.03.2011...

Batch: Prüfstäbe

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

198,00

Irradiation date:

15.03.2011

1 Box(es)

measured surface dose [kGy]: 224,3

Bestrahlungszertifikat - Certificate of irradiation - Certificat d'irradiation
BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE BGS IDEEN PLUS ENERGIE

