

Vliv radičního síťování na creepové chování polymerů

Bc. Jaroslav Hrbáč

Diplomová práce
2010



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. Jaroslav HRBÁČ**
Osobní číslo: **T09687**
Studijní program: **N 3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Konstrukce technologických zařízení**

Téma práce: **Vliv radiačního sítování na creepové chování polymerů**

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši na dané téma**
- 2. Navrhněte zkušební zařízení**
- 3. Ověřte funkčnost a spolehlivost**
- 4. Realizujte experiment s vybranými typy polymerů**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.

Ústav výrobního inženýrství

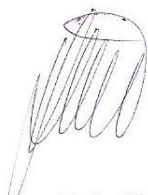
Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

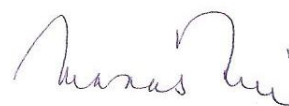
Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2011

Ve Zlíně dne 11. ledna 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Miroslav Mañas, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: HRBÁČ V JAROSLAV

Obor: KTZ

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 13.5.2011



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 nevýdělečně 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 nahlázení 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 vzdělávacímu 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 radiačním síťováním a jeho vlivem na creepové chování daných polymerů.

Teoretická část popisuje obecně polymery, způsoby jejich síťování zvláště pak radiační síťování, dále creepové chování polymerů a statické zkoušky dlouhodobé.

V praktické části je navrženo a zhotoveno zkušební zařízení, na kterém je provedena série creepových zkoušek pro dané polymerní materiály. Dále jsou tyto materiály ionizujícím zářením zesíťovány a je opět provedena série creepových zkoušek. Na závěr je vyhodnocen vliv radiačního síťování na creepové chování polymerů.

Klíčová slova: polymer, síťování, ionizující záření, creepová zkouška

ABSTRACT

This thesis deals with radiation crosslinking and its influence of creep behaviour intended polymers.

Theoretical part describes polymers in general, crosslinking methods especially radiation crosslinking, further creep behaviour polymers and long-term static tests. In practical part is proposed and produced test device, whereon is realized set of creep tests for intended polymers materials. These materials are crosslinked through the use of ionizing radiation and again is realized set of creep tests. In conclusion evaluating the influence of radiation crosslinking on creep behaviour of polymers.

Keywords: polymer, crosslinking, ionizing radiation, creep test

Na tomto místě bych rád poděkoval mému vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, Csc. za odborné vedení a cenné rady při zpracovávání této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Řezníčkovi za obětaví přístup a čas strávený při mé práci, rovněž Ing. Zdeňku Holíkovi za odborné konzultace. Také bych chtěl poděkovat panu Ing. Vladimíru Šumberovi a Ing. Jiřímu Šálkovi za odbornou pomoc při plnění praktické části. Poděkování patří také firmě BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG, především Ing. Michalu Daňkovi za pomoc v problematice radiačního síťování. Na závěr bych rád poděkoval své rodině a mým přátelům za podporu při studiu.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERY	13
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	13
1.2 KLASIFIKACE POLYMERŮ	13
1.2.1 Dělení podle původu	13
1.2.2 Dělení podle chování za zvýšené teploty	14
1.2.3 Dělení podle molekulární struktury	15
1.2.4 Dělení podle nadmolekulární struktury	16
1.2.5 Dělení podle aplikace	17
1.3 PLASTY	18
2 MODIFIKACE POLYMERŮ	19
2.1 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE	19
2.2 CHEMICKÉ MODIFIKACE	19
2.3 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	20
2.3.1 Způsoby tvorby sítí	20
2.3.2 Proces síťování	21
2.3.3 Síťovací prostředky	21
3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ	22
3.1 ZDROJE IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ	22
3.2 KLASIFIKACE IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ	22
3.2.1 Dělení podle charakteru ionizačního procesu	22
3.2.2 Dělení podle způsobu přenosu energie	22
3.2.3 Dělení podle chování v elektrickém a magnetickém poli	23
3.3 MĚRNÉ JEDNOTKY CHARAKTERIZUJÍCÍ IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ	25
3.4 VYUŽITÍ IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ V PRAXI	26
4 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	27
4.1 PRINCIP METODY	27
4.1.1 Síťování pomocí záření beta	28
4.1.2 Síťování pomocí záření gama	29
4.2 RADIAČNĚ SÍŤOVATELNÉ POLYMERY	30
4.3 VLIV RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ NA VLASTNOSTI POLYMERŮ	31
5 CREEP POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	33
5.1 DEFORMAČNÍ CHOVÁNÍ POLYMERŮ	33
5.1.1 Reologické modely	33
5.2 FYZIKÁLNÍ PODSTATA CREEPU	36
5.2.1 Teorie molekulárních přeskoků	37

5.2.2	Vlastnosti polymeru ovlivňující creepové chování.....	38
6	STATICKE DLOUHODOBE ZKOUSKY	39
6.1	CREEPOVE ZKOUSKY	39
6.1.1	Zkušební zařízení	40
6.1.2	Postup zkoušky.....	41
6.1.3	Vyjádření výsledků.....	42
6.1.4	Creepové zkoušky v tlaku a ohybu	44
6.2	RELAXACNI ZKOUSKY	44
6.2.1	Měření relaxace napětí	45
6.2.2	Zkušební zařízení	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	46
7	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	47
8	ZKUŠEBNÍ TĚLESA.....	48
8.1	MATERIÁLY ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	48
8.1.1	Polyamidy (PA).....	48
8.1.2	Polybutylentereftalát (PBT).....	50
8.2	VSTŘIKOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	50
8.2.1	Procesní podmínky při vstřikování.....	52
8.3	SÍŤOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES	53
9	ZKUŠEBNÍ ZAŘÍZENÍ.....	55
9.1	KONSTRUKCE ZKUŠEBNÍHO ZAŘÍZENÍ.....	55
9.1.1	Rám.....	56
9.1.2	Upínací čelisti	56
9.1.3	Závaží.....	57
9.1.4	Měřicí stojan.....	58
10	CREEPOVE ZKOUSKY	59
10.1	POSTUP MĚŘENÍ	59
10.2	VÝSLEDKY CREEPOVÝCH ZKOUŠEK.....	60
10.2.1	Statické vyhodnocení výsledků.....	60
10.2.2	Creepové zkoušky neozářených materiálů	61
10.2.3	Creepové zkoušky ozářeného PA11 25% GK.....	65
10.2.4	Creepové zkoušky ozářeného PA6.....	69
10.2.5	Shrnutí výsledků	73
	ZÁVĚR	76
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	78
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	82
	SEZNAM TABULEK	85
	SEZNAM PŘÍLOH	86

ÚVOD

V dnešní době jsou kladeny stále větší nároky nejen na kvalitu a jakost výrobků, ale i na výrobní technologie, nástroje, materiály apod. Proto i u polymerů, které jsou především díky svým mnoha vlastnostem a snadnému zpracování čím dál více využívány, dochází k vývoji nových metod za účelem zlepšení jejich požadovaných vlastností.

Ke zlepšení vlastností polymerních materiálů dochází ovlivněním jejich chemické a fyzikální struktury, známi jsou různé praktiky jak toho dosáhnout. Již při přípravě polymerního materiálu mohou být použity různé přísady a plniva nebo naopak mohou některé nežádoucí látky z polymeru odstraněny. K dalšímu zlepšení vlastností může dojít při síťování polymeru, které je spuštěno na místo síťovacích prostředků ionizačním zářením.

Radiačně síťované materiály vykazují lepší mechanické, chemické i fyzikální vlastnosti, přičemž celý proces síťování probíhá na hotových výrobcích, bez tepelného a mechanického zatížení. Také ekonomičnost této metody je nespornou výhodou. Namísto použití dražších materiálů, se dá pomocí radiačního síťování dosáhnout obdobných vlastností u cenově dostupnějších materiálů. Radiační ozařování se používá v mnoha průmyslových odvětvích a má do budoucna velký potenciál.

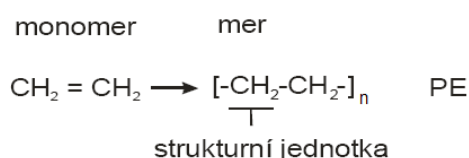
Hlavním úkolem této práce je zjistit vliv radiačního síťování vybraných polymerů na jejich chování při dlouhodobém zatížení. Na zkonstruovaném měřicím zařízení se provede série creepových zkoušek pro zkušební tělesa z daných materiálů před a po ozáření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

1.1 Základní pojmy

Polymery jsou organické makromolekulární sloučeniny přírodního nebo syntetického původu. Makromolekulární struktura je charakterizována dlouhými řetězci, které tvoří pravidelně se opakující stavební jednotky – mery, vázané mezi sebou navzájem chemickými vazbami. Počet stavebních jednotek udává polymerační stupeň n , jehož hodnota se pohybuje mezi $10 - 10^6$. Počet a uspořádání stavebních jednotek určují celkovou strukturu makromolekuly a tím i její vlastnosti. Nejjednodušší uspořádání struktury makromolekuly představuje strukturní jednotka.



Obr. 1. Strukturní vzorec PE [19]

Díky svým obrovským molekulám vykazují polymery širokou škálu vlastností, o nichž rozhoduje především monomerní jednotka. Synteticky připravované makromolekulární látky vznikají polyreakcí – polymerací, polykondenzací nebo polyadící. Jedná se v podstatě o velmi jednoduché chemické reakce, které se mnohokrát opakují, takže původní nízkomolekulární sloučenina monomer přechází ve vysokomolekulární látku – polymer. Monomerní sloučenina je soubor atomů nebo skupin atomů především uhlíku, které mají schopnost vzájemně se vázat a vytvářet dlouhé řetězce, vodíku dále pak kyslíku, dusíku, chloru, síry a jiných prvků. [2]

1.2 Klasifikace polymerů

Polymery lze třídit podle různých hledisek. Základní způsoby dělení uvádí následující podkapitoly.

1.2.1 Dělení podle původu

- **Přírodní** – jsou to látky vyskytující se v přírodě (např. bílkoviny, škrob, celulóza, kaučuk) a látky, které jsou přírodním polymerům velmi blízké (např. celuloid,

viskóza, umělé hedvábí). Od syntetických polymerů se liší především stavbou polymerního řetězce a složitější strukturou molekul. [4]

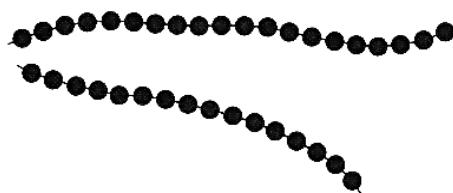
- **Syntetické** – v přírodě se nevyskytují, vyrábějí se chemickou reakcí (syntézou), jako je polymerace, polykondenzace nebo polyadice. [4]

1.2.2 Dělení podle chování za zvýšené teploty

- **Termoplasty** – jsou tvořeny lineárními nebo mírně rozvětvenými polymerními řetězci. Jestliže dojde k překročení teploty tání daného polymeru, potom dochází k plastickému nevratnému toku a polymer přechází do stavu taveniny nebo viskózního toku. Zpětným ochlazením pod teplotu charakteristickou pro daný termoplast znovu tuhne. Protože při procesu tavení a tuhnutí nedochází k chemickým změnám, lze jej opakovat teoreticky bez omezení. Mezi termoplasty patří většina zpracovatelských hmot, jako je polyethylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polyamid (PA) aj. [4]
- **Reaktoplasty** – tyto materiály procházejí při zpracovatelském procesu chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově sesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami. Tento proces se nazývá vytvrzování. Reaktoplast je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný a díky rigidní trojrozměrné struktuře křehký. Patří sem fenolformaldehydová a epoxidová pryskyřice, polyesterové hmoty, atd. [4]
- **Elastomery** – jsou vysoce elastické polymery, ve kterých vznikají procesem vulkanizace (působení tepla) příčné vazby (výjimku tvoří termoplastické elastomery, u kterých nejsou vazby chemické, ale fyzikální povahy). Opětovným působením tepla nedochází u těchto polymerů k plastickému toku, neboť polymerní řetězce jsou příčnými vazbami vzájemně fixovány. Díky konformačním změnám ve struktuře molekul se může elastomer působením vnější síly vratně deformovat až o stovky procent. Dominantní skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vulkanizací vyrábí pryže. [4]

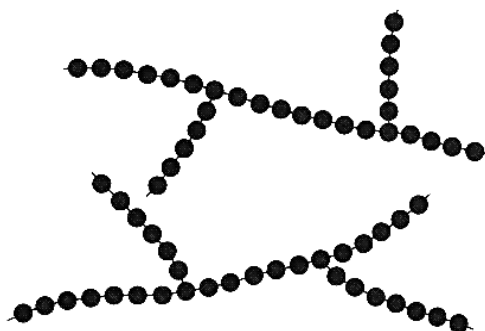
1.2.3 Dělení podle molekulární struktury

- **Lineární** – v tomto případě jsou jednotlivé monomery seřazeny za sebou, takže vytvoří jednoduchý řetězec. Tyto pružné řetězce jsou vázány slabými Van der Waalsovými silami a mohou se k sobě dostatečně přiblížit, tzn. polymery mají vysokou hustotu. Lineární makromolekuly snáze tvoří prostorové shluky krystalických struktur (vyšší stupeň krystalinity) a vlivem jejich dobré pohyblivosti jsou polymery dobře rozpustné a tavitelné (dobrá zpracovatelnost). [2]



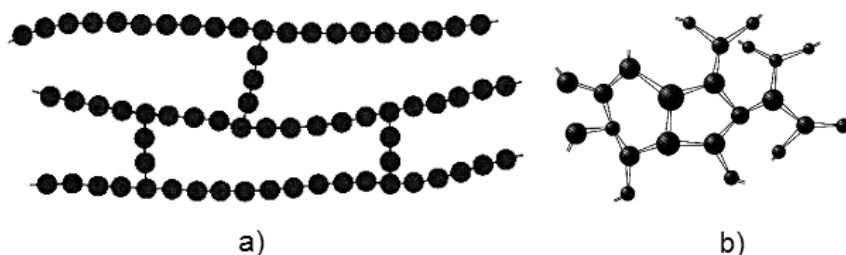
Obr. 2. Lineární struktura [4]

- **Rozvětvené** – jejich makromolekula se vyznačuje hlavním řetězcem, z něhož vystupují postraní větve. Vlivem těchto bočních větví se makromolekuly nemohou k sobě dostatečně přiblížit, tzn. polymer má nižší hustotu. Dále snižují míru uspořádání a pohyblivost makromolekul (v roztaveném stavu polymer špatně teče) i mezimolekulární síly (horší mechanické vlastnosti). [2]



Obr. 3. Rozvětvená struktura [4]

- **Zesíťované** – jejich makromolekuly jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami tak, že vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Tato síť může být řídká (elastomery) nebo hustá (reaktoplasty). Důsledkem sítě jsou polymery nerozpustné a netavitelné, velmi tvrdé, tuhé a odolné proti zvýšeným teplotám. Snížena je jejich odolnost proti rázovému namáhání. [2]

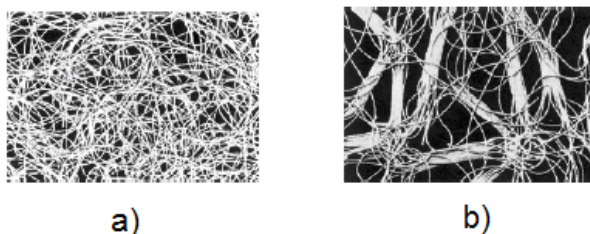


Obr. 4. Zesíťovaná struktura

a – makromolekuly se zkříženými vlákny, b – prostorově zesíťované makromolekuly [4]

1.2.4 Dělení podle nadmolekulární struktury

- **Amorfní** – jejich struktura není nijak uspořádána. Základním útvarem jsou tzv. globule – klubička o velikosti 10 až 30 nm, která jsou vytvořena z chaoticky stočených, smotaných makromolekul. Polymery s touto strukturou jsou tvrdé, křehké, velmi pevné, průhledné (nízký index lomu), mají menší součinitel teplotní roztažnosti než krystalické polymery a jsou použitelné do teploty zesíťování T_g . Amorfní podíl způsobuje elasticitu, ohebnost, tažnost a absorpci vody. [5]



Obr. 5. Nadmolekulární struktura polymeru

a – amorfní molekuly v LDPE, b – částečně krystalické molekuly v HDPE [5]

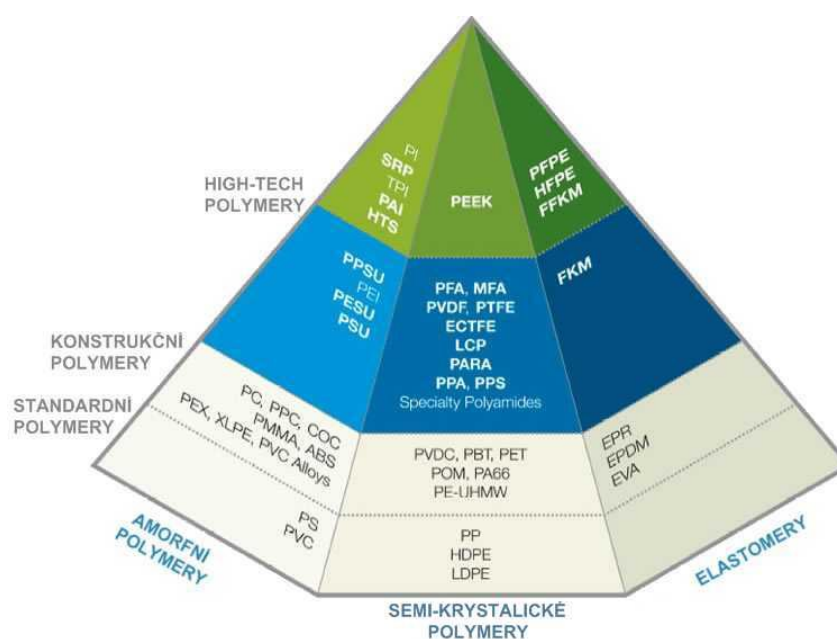
- **Semi-krystalické** – jejich struktura vykazuje určitý stupeň uspořádanosti. Základním útvarem jsou tzv. lamely – tenké hranoly o tloušťce asi 10 nm do nichž jsou uspořádány lineární makromolekuly. Celý objem polymeru je pak tvořen sférolity – shluky lamel, které vycházejí ze společného středu a rozrůstají se na všechny strany.

V praxi nelze zajistit dokonalou krystalizaci, proto se jí účastní jen určité procento polymerní hmoty. Struktura polymeru pak obsahuje krystalické i amorfní oblasti a

nazývá se semi-krystalická. Míra uspořádanosti se vyjadřuje stupněm krystalinity, což je v procentech vyjádřený relativní podíl krystalických oblastí vzhledem k celkové hmotě polymeru. Semi-krystalické polymery jsou neprůhledné nebo mléčně zakalené a jejich vlastnosti závisí na tvarech makromolekul a na stupni krystalinity, která podmiňuje vysokou pevnost, tuhost a odolnost proti oděru. [5]

1.2.5 Dělení podle aplikace

- **Standardní polymery** – nejlevnější polymery pro běžné použití, zabírají největší objem výroby. Patří sem např. polyolefiny (PP, PE), polystyrénové hmoty (PS), polyvinylchlorid (PVC), atd. [2]
- **Konstrukční polymery** – výrazně dražší polymery, které mají vyšší užité vlastnosti a vyšší tepelnou odolnost, používané pro konstrukční aplikace. Zde lze zařadit polyamidy (PA), polykarbonáty (PC), polyoximethylén (POM), polymethylmetakrylát (PMMA), polyuretan (PU), epoxidové (EP) a polyesterové (UP) pryskyřice, atd. [2]
- **High-tech polymery** – velice drahé polymery, které nabízejí vysoké užité vlastnosti, vyráběny většinou pro aplikace vyžadující vysokou tepelnou odolnost. Do této skupiny patří např. polysulfon (PSU), polyfenylénsulfid (PPS), tetrafluoretylén (PTFE), polyimidy (PI) a další. [2]



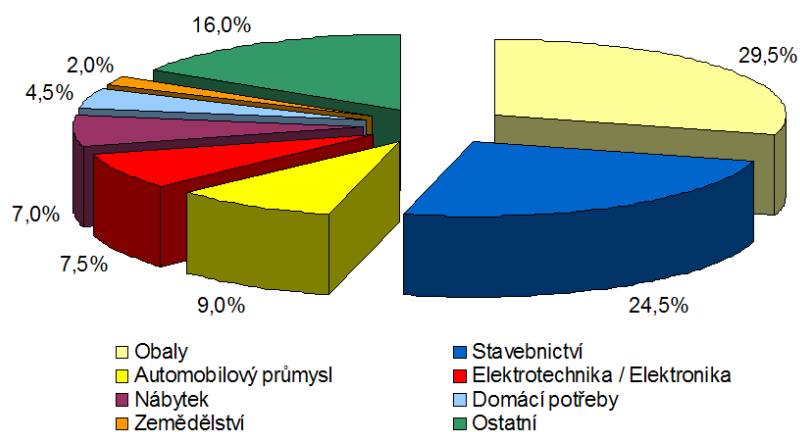
Obr. 6. Dělení polymerů dle aplikace [23]

1.3 Plasty

Jako plasty se označují všechny polymery, kromě elastomerů. Plast, jakožto technický materiál, musí mít vhodné užitné vlastnosti. Polymer se jím stává poté, co ho smícháme s nezbytnými přísadami a převedeme do formy vhodné k dalšímu technologickému zpracování, např. do formy granulí, prášků, tablet, apod. V současné době existuje na trhu několik tisíc různých druhů plastů, avšak v technické praxi má výrazné uplatnění jen několik desítek z nich. [2]

Mezi výhody plastových materiálů patří nízká měrná hmotnost, výborné zpracovatelské vlastnosti, elektrická izolace, výborná korozní odolnost, tlumení rázů a chvění, a v neposlední řadě i výhodný poměr mezi užitnými vlastnostmi a cenou. Nevýhodou jsou nízké mechanické a časově závislé vlastnosti, jako je creepové chování, ekologická zatížitelnost atd. [2]

Ze všech těchto důvodů spotřeba plastů neustále narůstá. Plasty pronikly do všech odvětví zpracovatelského průmyslu a u řady řešení jsou už prakticky nenahraditelné. Přicházejí nové vlny inovací, výzkum pokračuje dynamicky v materiálech, technologiích i finálních výrobcích.



Obr. 7. Zastoupení plastů v průmyslových odvětví

2 MODIFIKACE POLYMERŮ

Pojem modifikace polymerů zahrnuje širokou škálu způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerů. Jedná se o záměrnou přeměnu polymerů prováděnou za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. S nestále rostoucími nároky na užité vlastnosti polymerů, roste i význam jejich modifikace. Základní způsoby k získání modifikovaných polymerů jsou uvedeny v následujících podkapitolách. [1]

2.1 Fyzikální modifikace

Tímto způsobem se modifikující látky do polymerních řetězců nezabudovávají, ale zůstávají dispergovány ve hmotě polymerů. Mezi fyzikální modifikace polymerů patří:

- **Míšení dvou a více polymerů** – velmi jednoduchá metoda, která mnohdy vede k vynikajícím mechanickým vlastnostem vzniklé polymerní směsi.
- **Použití přísad** – přísady ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní fyzikální a mechanické vlastnosti hmoty. Přísady mohou být organické nebo anorganické podstaty, jsou to plniva, stabilizátory, maziva, barviva, změkčovadla, iniciátory, nadouvadla, tvrdidla, retardéry hoření, apod. [1]

2.2 Chemické modifikace

Chemickou modifikací polymerů rozumíme úmyslnou přeměnu chemické struktury působením účinných chemických látek nebo reakčních podmínek. Z hlediska délky makromolekulárních řetězců lze chemické reakce polymerů rozdělit na reakce, při kterých:

- **Polymerační stupeň zůstává zachován** – nazývají se též polymer-analogické přeměny a patří sem reakce jako např. halogenace, esterifikace, hydrolyza a další.
- **Polymerační stupeň se mění**
 - I. **Zvětšování velikosti makromolekul** – např. roubováním nebo síťováním.
 - II. **Snižování velikosti makromolekul** – degradací nebo depolymerací (působením fyzikálních nebo chemických vlivů). Záměrného snižování polymeračního stupně se využívá jen ojediněle.[6]

2.3 Síťování polymerů

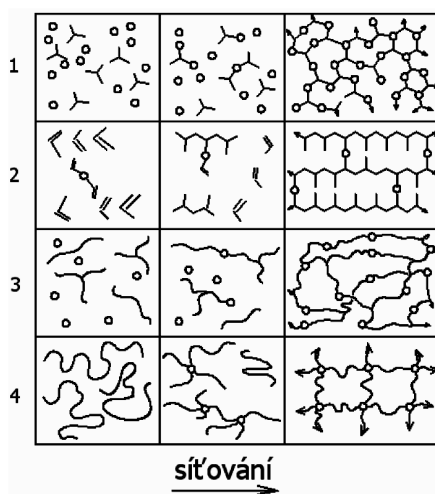
Při procesu síťování polymerů dochází ke vzájemnému spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě (gelu). Protože makromolekulární řetězce jsou ohromně dlouhé, stačí přidat jen malé množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru rostla.

Zesíťováním 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, zachovávají si vratnou elasticitu a nepodléhají nežádoucímu creepu. Velkou roli hraje také hustota zesíťování. Čím je tato hustota větší, tím obtížněji pronikají do polymeru nízkomolekulární látky. [18]

2.3.1 Způsoby tvorby sítí

Lineární polymery vznikají spojováním bifunkčních monomerů. Má-li některá z reakčních složek více než dvě funkční skupiny, vznikají rozvětvené makromolekuly a může vzniknout i trojrozměrná struktura – prostorová síť. Sesíťované polymery vznikají těmito chemickými reakcemi (Obr. 8.):

1. Postupná reakce nízkomolekulárních látek
2. Polymerační řetězová reakce
3. Spojování reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů
4. Nahodilé síťování [3]



Obr. 8. Schéma vzniku sítě [3]

2.3.2 Proces síťování

Proces síťování prochází následujícími stádii:

1. **Fáze** – roste velikost molekul i polydisperzita systému.
2. **Fáze** – systém dosáhne bodu gelace. Spojováním původních molekul se objevují první makromolekuly, tedy nekonečná síť (gel).
3. **Fáze** – po překročení bodu gelace je struktura systému složena z gelu (makromolekuly nekonečných rozměrů) a solu (molekuly konečných rozměrů).
4. **Fáze** – klesá obsah solu i jeho molární hmotnost a polydisperzita.
5. **Fáze** – v gelu vznikají tzv. elasticky aktivní řetězce sítě, které při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti a stupeň nabobtnání. [3]

2.3.3 Síťovací prostředky

Síťovací prostředky jsou látky, které se síťovacích reakcí přímo účastní. Řadí se mezi ně:

- **Síťovací činidla** – jsou nejdůležitějšími ze síťovacích prostředků, bez nichž by k zesílení polymeru nemohlo dojít, protože jsou přímými průvodci příčných vazeb. K síťování (vulkanizaci) elastomerů se využívá jako síťovacího (vulkanizačního) činidla nejčastěji elementární síra nebo organické peroxidy. Reaktoplasty se vytvrzují např. kyselinami nebo organickými peroxidy. Používanými síťovacími činidly termoplastů jsou organické peroxidy a záření o vysoké energii, zejména ionizující záření, svazky urychlených elektronů (plazma) nebo UV záření. [1]
- **Aktivátory síťování** – napomáhají snížit aktivační energii síťovací reakce. Podstatně zvyšují účinek síťování a snižují závislost rychlosti síťování na teplotě. Podle použitého síťovacího činidla se volí nejvhodnější aktivátor. Aktivátory radiačního síťování se označují jako senzibilizátory. [1]
- **Urychlovače síťování** – používají se pokud proces síťování je časově náročný a tím neekonomický. [1]

3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Pod pojmem záření (radiace) obecně rozumíme procesy, při nichž dochází k přenosu energie prostorem. Ionizujícím zářením nazýváme takové záření, jehož kvanta mají natolik vysokou energii, že jsou schopna vyrážet elektrony z atomového obalu a tím látku ionizovat. Z původně elektricky neutrálních atomů se tedy stávají kladné a záporné ionty.

3.1 Zdroje ionizačního záření

Zdroje ionizujícího záření jsou přirozené a umělé. Přirozeným zdrojem je záření kosmické a záření přírodních radioaktivních prvků. Ne všechny kombinace počtu protonů a neutronů tvoří stabilní jádra. Lehká jádra se skládají z přibližně stejného počtu protonů a neutronů, v těžších jádrech se podíl neutronů stále zvyšuje. Všechna těžší jádra jsou nestabilní a samovolně se rozpadají na jádra lehčí, která jsou stabilní nebo ke stabilní konfiguraci jádra vedou. Tento jev se nazývá přirozená radioaktivita. [7]

Umělými zdroji jsou jaderné přeměny (radioaktivní přeměny jader či štěpení jader) nebo technickými prostředky urychlované elektrony či ionty atomů (urychlovače částic, rentgenové trubice, neutronové generátory apod.). [7]

3.2 Klasifikace ionizačního záření

3.2.1 Dělení podle charakteru ionizačního procesu

- **Přímo ionizující** – je tvořeno nabitými částicemi (elektrony, pozitrony, protony, částice α a β apod.), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci. [8]
- **Nepřímo ionizující** – zahrnuje nenabité částice (fotony – částice γ , neutrony apod.), které sami prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární nabitě částice, které způsobují ionizaci prostředí. [8]

3.2.2 Dělení podle způsobu přenosu energie

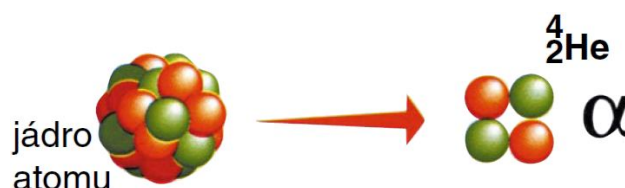
- **Vlnové** – šíří se prostorem ve formě vln, jež se odpoutávají od zdroje a přenášejí do prostoru část energie z tohoto zdroje. Příkladem mohou být elektromagnetické vlny. [8]

- **Korpuskolární** – jsou to pohybující se částice, které jsou emitovány zdrojem, velkou rychlostí letí prostorem a přenášejí tak kinetickou energii (popř. i elektrický náboj) ze zdroje do okolního prostoru. Příkladem je záření β (proud rychle letících elektronů) nebo α (proud héliových jader). [8]

3.2.3 Dělení podle chování v elektrickém a magnetickém poli

- **Alfa** – představuje jej svazek rychle letících jader atomu helia ${}^4_2\text{He}$ (helionů), tvořených dvěma protony a dvěma neutrony (kladně nabitě jádro). Protože je záření tvořeno nabitými částicemi, vychyluje se jak elektrickém, tak i v magnetickém poli. Částice α letí velkou rychlostí, mají kinetickou energii v rozmezí $\langle 2;8 \rangle \text{MeV}$ a silné ionizační účinky. Vzhledem k tomu, že jsou nabitě, při interakci s hmotou reagují s elektronovými obaly atomů. Při srážce α částice s elektronem mohou nastat dva případy:

- 1) Letící částice α vytrhne valenční elektron z atomu, čímž se atom ionizuje. Spotřebuje k tomu řádově desítky elektronvoltů ze své kinetické energie a je tedy schopna ionizovat podél své trajektorie řádově 10^5 atomů, než svoji energii ztratí.
- 2) Částice α nepředá elektronu dostatečně velkou energii, takže nedojde k jeho vytržení z obalu, ale pouze k jeho excitaci (tj. k přeskoku na vyšší energetickou hladinu).



Obr. 9. Záření alfa [21]

Z popsané interakce vyplývá, že částice α ztrácí velkou část své energie na poměrně malé vzdálenosti. Odstínění tohoto typu záření je tedy obecně dáno počtem elektronů, jež mohou částice α ovlivnit v jednotce objemu, tedy hustotou látky. S rostoucí hustotou látky tloušťka vrstvy potřebné k odstínění klesá. Záření α je pohlcováno již listem papíru a ve vzduchu se pohltní na dráze asi 40 cm. [9]

- **Beta** – experimenty i teorie ukazují, že existují dva druhy tohoto záření:
 - 1) Záření β^- , které je tvořeno elektrony vznikajícími v jádru rozpadem neutronu.
 - 2) Záření β^+ , které je tvořeno kladně nabitými pozitrony vznikajícími v jádru rozpadem protonu. Toto záření je v praxi velmi vzácné.

Záření β je tvořeno nabitými částicemi, a proto při interakci s atomovým obalem jsou atomy excitovány nebo ionizovány (podobně jako u záření α). Záření β má ale menší zpomalovací schopnost než záření α , a proto je dráha, na níž částice β ztratí svoji energii, ve srovnání s α částicemi, delší. Při pozorování trajektorií částic se zjistilo, že tyto trajektorie mají (ve srovnání s α částicemi) větší rozptyl a nejsou tudíž stejně dlouhé. Záření β pohlcuje tenký hliníkový plech, v suchém vzduchu je nutná vzdálenost asi 2,5 m. [9]

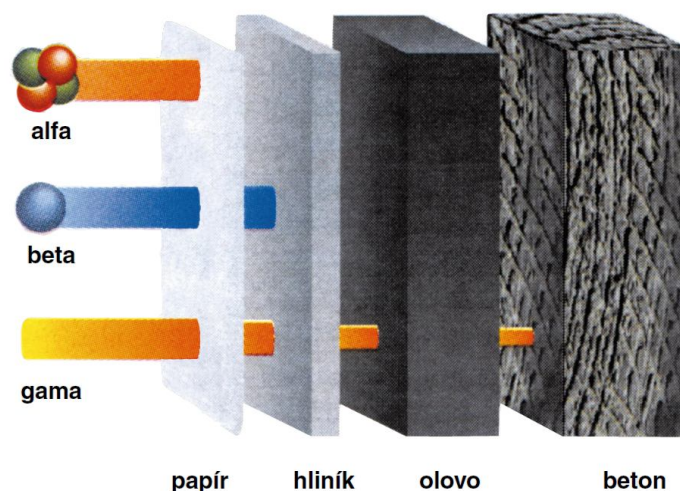


Obr. 10. Záření beta [21]

- **Gama** – jedná se o elektromagnetické záření s vlnovými délkami kratšími než 300 pm. Protože fotony nemají elektrický náboj, záření γ se neodchyluje od svého původního směru ani v elektrickém poli ani v magnetickém poli. Proto se látkou volně šíří a značně se rozptyluje. Při interakci s látkou, tuto silně ionizuje a uvolňuje z ní nabitě částice. Záření γ je ze všech druhů radioaktivního záření nejpronikavější. Záření lze oslabit silnou vrstvou materiálu obsahující jádra těžkých prvků (např. olova), ale nelze je zcela pohltil. [9]



Obr. 11. Záření gama [21]



Obr. 12. Intenzita ionizačních záření [21]

3.3 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření

- **Kinetická energie elektronu** – protože kinetická energie elektronu vyjádřená v joulech je velmi malé číslo, používá se z praktických důvodů jednotka *elektrovolt* (eV). Jeden elektrovolt odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu.

$$1eV = 1,602 \cdot 10^{-19} J \quad [10] \quad (1)$$

- **Dávka** – je definována jako poměr střední energie předané ionizujícím zářením látce o dané hmotnosti. Základní jednotkou absorbované dávky je *Gray* (Gy). Je to energie jednoho joulu absorbovaná v kilogramu látky. Dříve užívaná jednotka byla *rad*.

$$1 Gy = 1 J \cdot kg^{-1} = 100 rad \quad [10] \quad (2)$$

- **Dávková intenzita** – je definována jako přírůstek dávky za časový interval. Dříve se používal pojem dávková rychlost. Jednotkou je $Gy \cdot s^{-1}$ nebo $W \cdot kg^{-1}$.

$$1 Gy \cdot s^{-1} = 1 W \cdot kg^{-1} \quad [10] \quad (3)$$

- **Aktivita** – charakterizuje množství radioaktivní látky. Je to počet radioaktivních přeměn v látce vztažený na jednotku času. Jednotkou aktivity je Becquerel (Bq).

$$1 Bq = 1 \text{ rozpad} / s \quad [10] \quad (4)$$

3.4 Využití ionizačního záření v praxi

Ionizující záření nachází dnes velmi široké uplatnění ve všech oblastech lidské činnosti. Zejména se používá se v podobě uzavřených nebo otevřených zářičů. Uzavřené zářiče slouží jako zdroj záření. Pro praktické účely je zde využito jevů vyvolaných při průchodu záření látkou, neboť absorpce a rozptyl záření závisí vedle energie záření na vzdálenosti zdroje a detektoru, hustotě a středním atomovém čísle prostředí. Z výsledků uvedených dějů (tj. z rozdílů vlastností záření dopadajícího a prošlého) lze pak stanovit některé parametry nebo chemické a fyzikální veličiny, které tuto látku charakterizují. Používají se např. k měření tloušťky, hustoty, výšky hladiny kapalin nebo pro nedestruktivní analýzu materiálů. [7]

Otevřené zářiče se používají jako radioaktivní indikátory. Pomocí této metody lze sledovat chování, pohyb a přeměny určitých předmětů nebo chemických látek (tj. jejich atomů nebo molekul) při různých mechanických, fyzikálních, chemických a biologických procesech na základě jejich označení radioaktivní látkou. K praktickým použitím patří zejména sledování homogenizace procesu, studium kinetiky reakcí, studium pochodů ve vysoké peci, lékařská diagnostika, měření rychlosti proudění různých materiálů, vyhledávání netěsnosti potrubí, kontrola opotřebení materiálů atd. [7]

Jako radiační technologie jsou označovány procesy výroby materiálů nebo jejich modifikace, založené na fyzikálních, chemických či biologických změnách vlastností látek nebo objektů v důsledku ozáření ionizujícím zářením. Jako příklad lze uvést radiační syntézu látek, radiační terapii v medicíně, radiační ošetřování potravin, sterilizaci farmaceutických přípravků a medicínského nářadí, iontovou implantaci, elektronovou a iontovou litografii, radioaktivní zdroje světla a elektřiny a v neposlední řadě radiační síťování polymerů. [7]

4 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Jak již bylo popsáno (viz kap. 2.2.1), síťování polymerů je proces, při kterém dochází ve struktuře polymeru k propojování makromolekulárních řetězců za vzniku prostorové sítě. Takto zesíťovaný materiál pak dostává zcela nové vlastnosti. Proces síťování může být spuštěn mnohými způsoby, velmi progresivní metodou je radiační síťování. Hlavní přednosti této metody:

- Ionizační záření zušlechťuje levnější standardní nebo konstrukční plasty a propůjčuje jim mechanické, tepelné a chemické vlastnosti velmi drahých High-tech polymerů.
- K síťování dochází až po zpracovatelském procesu (např. vytlačování, vyfukování, vstřikování...) na hotových výrobcích často bez nutnosti použití dalších přísad.
- Síťování probíhá za normální teploty a tlaku bez zbytečného namáhání výrobků.
- Variace ozařovacích parametrů, kterými lze v ozařovaném dílu měnit stupeň síťování a dále tak ovlivňovat vlastnosti materiálu podle požadovaných nároků.
- Ozáření je možné i pro kombinace materiálů, např. polymery s kovy. [11]

Přitom pokud bude záření o energii menší než 10 MeV, nemůže při těchto procesech nezávisle od délky ozařování v používaných průmyslových zařízeních ani v ozářených produktech vzniknout žádná radioaktivita. [11]

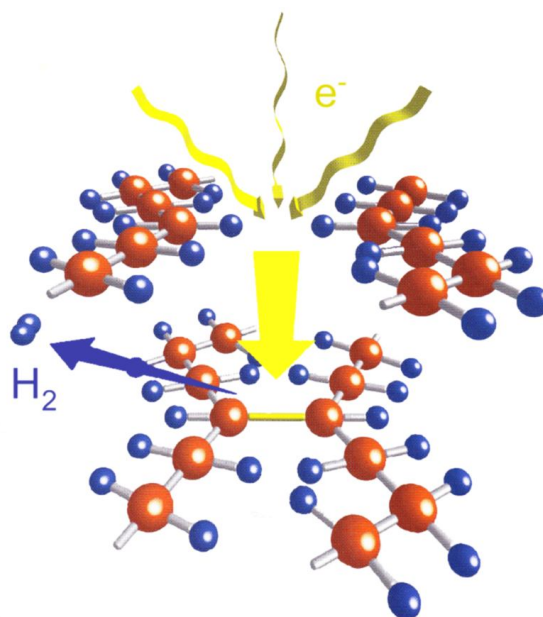
Radiačního síťování lze využít především pro izolace kabelů, trubkové profily a hadice, systémy podlahových topení, tvarované a vstřikované díly, kompozity a také polymerní granuláty, kde se cíleně mění jejich reologické vlastnosti. [12]

4.1 Princip metody

Radiační síťování pracuje na jednoduchém principu, kdy jsou molekuly síťovaného materiálu bombardovány proudem vysoce-energetických elektronů (záření beta) nebo paprsky fotonů (záření gama). Interakcí záření s molekulami polymeru vznikají 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. Hlavním předpokladem je přítomnost tří a více funkčních monomerů. [11]

Při interakci záření s molekulami materiálu dochází také ke štěpení makromolekul (je snižována molekulová hmotnost), tedy k degradaci materiálu. Pro radiační síťování je základní předpoklad, že materiál při působení ionizačního záření převážně síťuje a ne degraduje. Záměrné degradace polymerů se využívá jen ojediněle. [12]

U některých polymerů, resp. polymerních směsí je potřebné síťovací činidlo, které nejen že napomáhá procesu zesíťování, ale vede i ke zlepšení výsledných vlastností materiálu, k redukci dávek záření, ke snížení hořlavosti atd. [12]

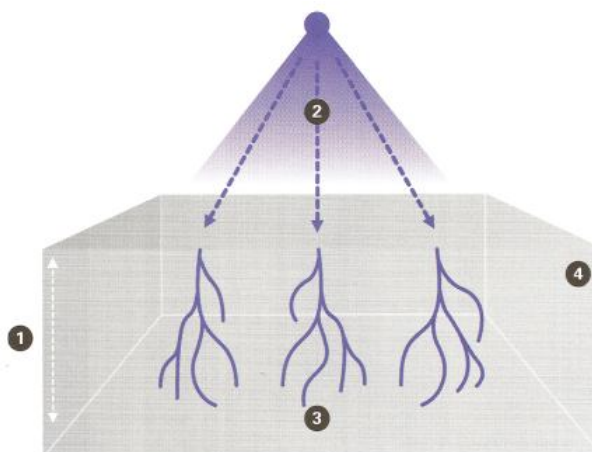


Obr. 13. Princip radiačního síťování [11]

4.1.1 Síťování pomocí záření beta

Záření beta se dosahuje pomocí zařízení s urychlovači elektronů. Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s Braunovou elektronkou nebo rentgenkou. Žhavicí katoda (zdroj vysokého napětí) emituje elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost, resp. energie elektronů, je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou (potencionální spád). Žhavicí katoda je napojena na svislou urychlovací trubici, která je naplněna vysokým vakuem. Z katody vystupující elektrony jsou usměřovány elektromagnetickým polem do svazků a urychlovány. Části urychlovače elektronů jsou za účelem zabránění elektrickému výboji uloženy v tlakové nádobě, která je naplněna izolujícím plynem. [11]

V zařízeních s urychlovači elektronů se pracuje s vysokými intenzitami dávek ozáření, ale s omezenou hloubkou vniknutí závislou na energii. Jelikož jsou pro sítování polymerních materiálů potřebné relativně vysoké dávky záření, používá se pro většinu plastových dílů elektronové beta záření. Na základě vysokého výkonu používaných elektronových urychlovačů se dosahuje vysokých výrobních rychlostí produkce ozařování a ozářením ze dvou stran se zlepšuje hospodárnost procesu. [11]



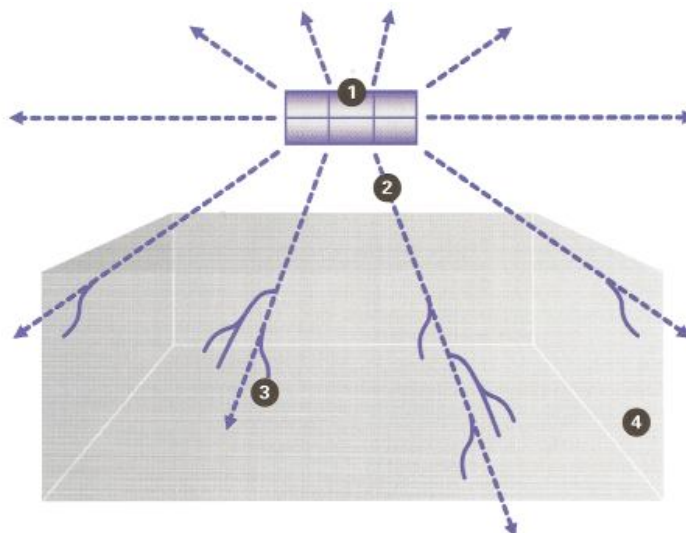
Obr. 14. Sítování pomocí záření beta

1 – hloubka vniknutí, 2 – primární elektrony, 3 – sekundární elektrony, 4 – ozářený materiál [11]

4.1.2 Sítování pomocí záření gama

U průmyslových zařízení se zářením gama se dnes obvykle používá jako zdroj záření radionuklid kobaltu Co^{60} , který emituje záření gama se střední energií cca 1,3 MeV a vysokou penetrací. Oproti elektronovým urychlovačům není možné u gama zařízení samotný zdroj záření jednoduše vypnout. Aby bylo přesto možné bez rizika vstoupit do ozařovacího prostoru, musí být záření odcloněno. Z tohoto důvodu jsou zdroje Co^{60} ponořeny do vodní nádrže. Sloupec vody nad zdrojem plní funkci clony. [11]

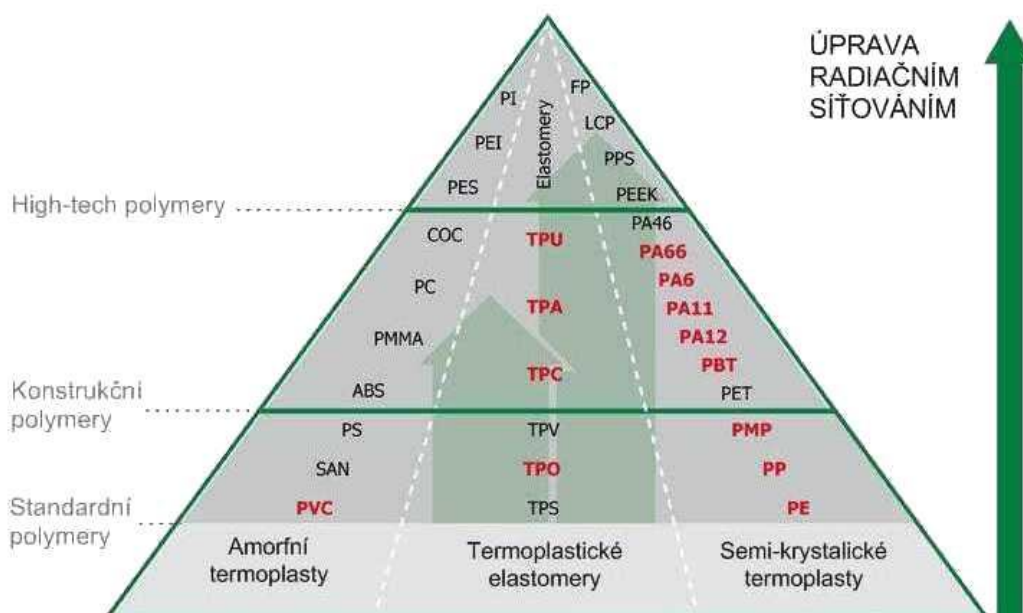
Záření gama má oproti záření beta vysokou schopnost penetrace při relativně nízké intenzitě dávky ozáření. Výkon dávky ozáření je závislý na instalované celkové aktivitě zdroje záření. Doba ozařování činí v závislosti na požadované dávce až několik hodin, proto je ozařováno více m^3 současně. Gama záření je používáno především u složitých objemných tvarových dílů, protože poskytuje výhody oproti beta záření z hlediska větší hloubky vniknutí. Hlavní oblastí využití gama záření je v současnosti sterilizace. [11]



Obr. 15. Sítování pomocí záření gama

1 – zdroj záření gama (^{60}Co), 2 – gama kvanta, 3 – sekundární elektrony, 4 – ozářený materiál [11]

4.2 Radiačně sítovatelné polymery



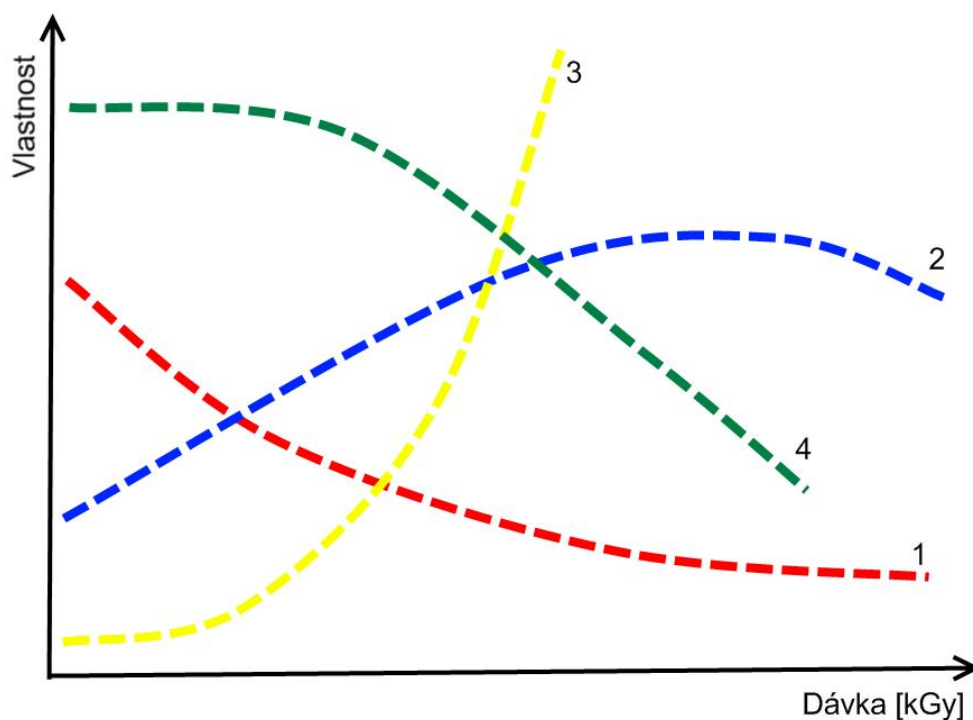
Obr. 16. Radiačně sítovatelné polymery [12]

Při výběru vhodného materiálu jsou rozhodující užité vlastnosti výrobku. Pomocí radiačního sítování mohou ekonomicky vzniknout výrobky s mimořádnými technickými výhodami. Z hlediska objemu výroby jsou hlavními zástupci radiačně sítovaných polymerů polyethylen (PE), polyamidy (PA), polyvinylchlorid (PVC) a polybutyltereftalát (PBT).

Stále více nabývá na důležitosti také síťování termoplastických elastomerů (TPE-O, TPE-C a TPE-A). I síťování polypropylenu (PP) je možné, i když u tohoto materiálu převládají spíše degrační reakce. Obecně lze konstatovat, že radiační síťování je možné všude tam, kde je možné síťování pomocí volných radikálů. [12]

4.3 Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů

V důsledku ozařování dochází v materiálu nejčastěji ke změně mechanických, teplotních a chemických vlastností (Tab. 1.). Jak moc se tato změna projeví, záleží především na ozařovaném materiálu a dávce ozáření. Díky radiačnímu síťování získávají také některé termoplasty v poměrně širokých teplotních oblastech vlastnosti elastomerů. Ty se projevují především nad teplotou tání krystalů, resp. teplotou skelného přechodu neupraveného polymeru.



Obr. 17. Některé vlastnosti plastů v závislosti na dávce ozáření [11]

1 – tažnost, 2 – pevnost v tahu, 3 – tvarová stálost za tepla, 4 – botnění

Pomocí záření beta nebo gama se mimo jiné dosahuje pro různé materiály tzv. navázání struktury matrice k výztuži, což vede ke zvýšení pevnosti. Výsledné vlastnosti kompozitu plněného částicovým plnivem závisí na fyzikálních vlastnostech složek (matrice, plnivo). Soudržnost matrice s plnivem má velký vliv pro výsledný přenos napětí na výztuž, a tedy výsledné mechanické vlastnosti. [11]

Tab. 1. Vliv radiačního sítování na vlastnosti polymerů [11]

ZLEPŠENÉ VLASTNOSTI	
MECHANICKÉ	<ul style="list-style-type: none"> • nárůst Youngova modulu pružnosti • zvýšení pevnosti • pokles poměrného prodloužení při přetržení • redukce studeného tečení (creepu) • nárůst tvrdosti • zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu) • zlepšení povrchové pevnosti vůči otiskům a nespojitosti vstříkovaných dílů • zlepšení odolnosti proti vnitřnímu pnutí a redukce přenosu a růstu • zlepšení zotavení materiálu (memory effect) • zlepšení ošřuvzdornosti • zlepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem
TEPELNÉ	<ul style="list-style-type: none"> • zlepšení tvarové stálosti za tepla • cílené nastavení tepelné roztažnosti • zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem) • zvýšení tepelné odolnosti • zvýšení odolnosti proti vniknutí žhavého drátu • vyšší odolnost vůči stárnutí
CHEMICKÉ	<ul style="list-style-type: none"> • snížení rozpustnosti • zlepšení odolnosti proti bobtnání • zvýšení odolnosti proti vzniku trhlin způsobených pnutím • zlepšení odolnosti vůči hydrolýze • zvýšení olejuvzdornosti

5 CREEP POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

5.1 Deformační chování polymerů

Při posuzování deformačního chování materiálů je důležité rozhodnutí, zda na ně bude nahlíženo jako na tekutiny či pevné látky. Všechny materiály se totiž můžou pro nekonečné časové úseky chovat jako kapaliny, tj. tečou. O tom, zda se s daným materiálem bude pracovat jako s pevnou látkou či kapalinou, rozhoduje tzv. **Debořino číslo**, označováno jako De . Je vyjádřeno vztahem

$$De = \frac{\lambda}{\theta}, \quad (5)$$

kde:

λ – relaxační čas materiálu, který vyjadřuje schopnost molekulárního přeskupování. Např.: $\lambda_{\text{voda}} = 10^{-12}$ s; $\lambda_{\text{sklo}} = 100$ let; $\lambda_{\text{polymer}} = 10^{-2} - 10^2$ s (viz. kap. 5.3.2).

θ – doba pozorování.

Je-li pro látku s relaxačním časem $\lambda = 1$ doba pozorování $\theta = \infty$, pak $De \rightarrow 0$ a materiál se jeví jako kapalina. Naproti tomu pokud je pro látku s relaxačním časem $\lambda = 1$ doba pozorování $\theta = 0$, pak $De \rightarrow \infty$ a materiál se jeví jako pevná látka. [13]

5.1.1 Reologické modely

Polymerní materiály podléhají při působení vnějších sil různým typům deformačního chování. Obecně lze vymezit dva limitní stavy popsané následujícími modely:

1. **Model ideální viskózní látky** – jednoduché kapaliny při působení konstantního napětí tečou, jejich deformace s časem lineárně roste. Při ustáleném toku je podle Newtonova zákona rychlost smykové deformace přímo úměrná smykovému napětí,

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (6)$$

kde:

τ – smykové napětí,

η – smyková viskozita,

$\dot{\gamma}$ – rychlost smykové deformace.

Viskózní kapalina reaguje na působení napětí jako píst (tlumič), tj. deformuje se s časovým zpožděním a nevratně. Míru viskózního chování lze experimentálně zjistit sledováním tečení (creepu) materiálu (viz. kap. 5.3.1). [13]



Obr. 18. Model ideální viskózní látky

2. **Model ideální elastické látky** – při malých deformacích se tělesa řídí podle Hookova zákona, tzn. smykové napětí je přímo úměrné smykové deformaci podle vztahu

$$\tau = G \cdot \gamma, \quad (7)$$

kde:

τ – smykové napětí,

G – smykový modul pružnosti,

γ – smyková deformace.

Elastická látka se při působení napětí chová jako pružina, tj. reaguje okamžitě a deformace je dokonale vratná. Míru elastického chování lze experimentálně zjistit sledováním relaxace napětí (viz. kap. 5.3.2). [13]



Obr. 19. Model ideální elastické látky

Polymery se jednomu či druhému extrému mohou podle vnějších podmínek více nebo méně přiblížit. Obecně je však jejich odezva na působení vnějších sil kombinací elastických a viskózních projevů. Takové chování se nazývá **viskoelastické**. Reálné systémy vykazují komplikované viskoelastické vlastnosti. Pro jejich pochopení je nejprve nutné uvážit jednoduché spojení elasticity a toku, což lze znázornit pomocí reologických modelů. Základními prvky reologických modelů jsou pružina (elasticita) a píst (tok), jejichž kombinací lze docela dobře přiblížit viskoelastické chování polymeru. Vznikají tak dvou-,

tří- i čtyřprvkové modely. Nejjednodušší kombinace elasticity a toku představují níže uvedené dvouprvkové modely.

- **Kelvinův model** – tvoří jej sériově spojená pružina a píst. Velmi dobře popisuje časově závislé napět'ově deformační chování těch polymerů, které vykazují zbrzděnou nebo taky zpožděnou elasticitu. Podle tohoto modelu jsou si v každém okamžiku elastická a viskózní složka smykové deformace rovny a součet napětí vyvolaných elastickou a viskózní složkou je roven celkovému napětí, tedy platí

$$\tau_C(t) = \tau_E(t) + \tau_V(t), \quad (8)$$

kde:

τ_C – celkové smykové napětí,

τ_E – smykové napětí vyvolané elastickou složkou,

τ_V – smykové napětí vyvolané viskózní složkou,

t – čas. [14]



Obr. 20. Kelvinův model

- **Maxwellův model** – tvoří jej paralelně spojená pružina a píst. Popisuje napět'ově deformační chování v čase u těch polymerů, které vykazují viskózní tok komplikovaný elasticitou nebo naopak elasticitu, která odeznívá viskózním tokem. Podle tohoto modelu je napětí vyvolané elastickou složkou deformace rovno napětí,

keré způsobuje viskózní složka. Celková deformace je rovna v každém okamžiku součtu elastické a viskózní složky, a proto i časová změna celkového napětí je rovna časové změně napětí obou složek. Platí tedy

$$\gamma_C(t) = \gamma_E(t) + \gamma_V(t), \quad (9)$$

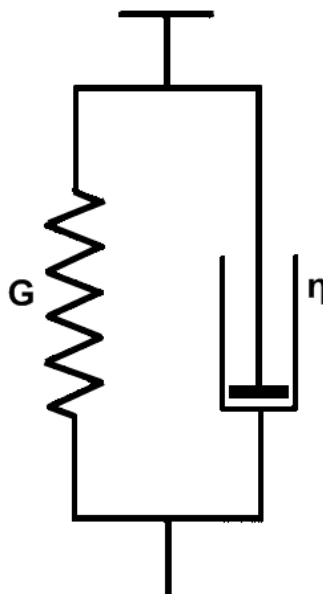
kde:

γ_C – celková smyková deformace,

γ_E – smyková deformace vyvolaná elastickou složkou,

γ_V – smyková deformace vyvolaná viskózní složkou,

t – čas. [14]



Obr. 21. Maxwellův model

5.2 Fyzikální podstata Creepu

Creep lze definovat jako změnu rozměrů tělesa při dlouhodobém statickém zatěžování (v tahu, tlaku, ohybu) konstantní silou (napětím) při konstantní teplotě. Deformace s časem narůstá a při jejím rozvoji se uplatní všechny její složky: ideální elastická, zpožděná elastická a viskózní tok. [15]

Základem tečení (deformace v čase) je pohyb atomů a molekul v pevné fázi vyvolaný tepelnou aktivací, tzn. creepové chování pevných látek se řadí mezi difúzní děje. Obecně lze říci, že mechanismy tečení jsou pro každou skupinu materiálů rozdílné.

5.2.1 Teorie molekulárních přeskoků

Makromolekulární síť polymeru se skládá z částečně pohyblivých segmentů, je propojena vzájemně zaklesnutými smyčkami a obsahuje krystalické oblasti. Za tohoto předpokladu lze viskoelastické chování polymerů podložit teorií molekulárních přeskoků. [20]

Vlivem tepelného pohybu a vnějšího zatížení dochází v materiálu k molekulárním přeskokům, a to výhradně ve směru vnějšího namáhání. Vnější síly se přenáší molekulárními vazebnými silami z částice na částici a tak mění rozdělení potenciálu vzniklého vzájemným působením všech hlavních a vedlejších valenčních sil v okolí dané částice. Tím se mění pravděpodobnost přeskoků a střední doba ustálení uvažovaných částic v možných polohách. Pravděpodobnost přeskoků je vyšší nad teplotou skelného přechodu T_g , kdy vlivem vyšší tepelné roztažnosti vznikají molekulární dutiny. K přeskokům dochází především v amorfních oblastech, u krystalických struktur se přeskoky uskutečňují jen na rozhraních nebo v místech poruchy. Při ustavení kinetické rovnováhy viskoelastického chování dochází ke dvěma následujícím pochodům:

- **Elastický (vratný) tok** – přeskoky molekul vedou k uspořádání se sníženou entropií, tedy k výhradnímu obsazování poloh ve směru toku bez změny vnitřní energie. Obsazovány jsou především volné polohy s vyšší energií, předpokladem je přítomnost uzlových bodů. Pokud nepůsobí žádné vnější napětí, dochází k obsazování těchto poloh méně často. [20]
- **Viskózní (nevratný) tok** – přeskoky molekul způsobují zánik původních uzlových bodů a molekuly se odpoutávají a přemísťují do zcela jiného prostředí. Celková průměrná potenciální energie se nemění, vytvářejí se nové potenciálové valy. Energie potřebná k přemístění částic přechází po přeskoků v neuspořádaný tepelný pohyb.

Při plastické deformaci, tedy za současného působení tepelných nárazů a vnějšího zatížení, platí že deformace viskoelastické látky probíhá při minimálním počtu celkových přeskoků. Tyto přeskoky jsou rozděleny do celé oblasti, kde působí vnější zatížení. Jejich četnost a rozdělení se odvíjí od rozložení napětí. [20]

U veškerých tokových dějů se v základním principu jedná o smykový pohyb jednotlivých vrstev klouzajících se vzájemně po sobě. Uvažuje se, že mezi molekulami nevznikají žádné třecí síly, vnitřní tření charakterizují molekulární přeskoky. Teorie přeskoků nahrazuje hydrodynamickou teorii kontinua statistickými úvahami. [20]

5.2.2 Vlastnosti polymeru ovlivňující creepové chování

Použití polymerů jako konstrukčních materiálů je mj. omezeno creepovým chováním, které se odráží v životnosti součásti. Creepové chování daného polymeru je ovlivněno zejména těmito jeho vlastnostmi:

- **Teplota skelného přechodu** – každý polymer charakterizuje jeho teplota skelného přechodu T_g , která leží obecně mezi -100 °C až 200 °C (u řady materiálů je blízká pokojové teplotě). Sekundární vazby, kterými navzájem drží molekuly v řetězci polymeru, působí zejména při teplotách nižších než je teplota T_g daného polymeru. Při vyšších teplotách sekundární vazby slábnou a může nastat creep vzájemným smýkáním molekul. Pod teplotou T_g se creep prakticky nevyskytuje. [16]
- **Molekulární struktura** – creep je výraznější u lineárních polymerů, kde jsou řetězce krátké, a tedy nejsou zde překážky znesnadňující smýkání, jako je tomu u rozvětvených a zesíťovaných struktur. Dále má podstatný vliv i molekulová hmotnost, resp. délka molekulových řetězců. Se zvyšující se molekulovou hmotností projevy creepu klesají. [16]
- **Nadmolekulární struktura** – velký vliv na creepové chování má i krystalinita polymeru. Semi-krystalický polymer je odolnější vůči creepu ve srovnání s plastem s amorfni strukturou. [16]
- **Relaxační čas** – dalším efektem, který způsobuje překážky je relaxační čas materiálu neboli „tvarová paměť materiálu“ (viz. kap. 5.3.2) – těleso si pamatuje jaký mělo tvar před deformací. To znamená, že při odlehčení napnuté a zkroucené segmenty řetězců mezi body propletení nebo zesítnění působí podobně jako pružiny a dochází v závislosti na čase k částečnému odbourání počáteční creepové deformace a tedy k regeneraci. Tyto vlastnosti – zpomalování creepu, regenerace – se poněkud liší od jednoduchého viskosního chování. [16]
- **Aditiva** - podstatné snížení náchylnosti polymeru vůči creepu se docílí vytvořením kompozitu, tj. plněním polymerní matrice skleněnými nebo křemennými nanočásticemi, které zatížení přenášejí. Zejména při plnění polymeru vlákny, která jsou velice pevná a odolná vůči creepu. [16]

6 STATICKÉ DLOUHODOBÉ ZKOUŠKY

Za účelem získání přesnějších informací o dlouhodobém chování polymerů při napětí nebo deformaci jsou zaváděny speciální dlouhodobé zkoušky. Vynutila si to skutečnost, že celá řada polymerů má sklon téci – deformovat se za normální teploty již svou vlastní tíhou, tedy při relativně nízkém zatížení (studený tok). [17]

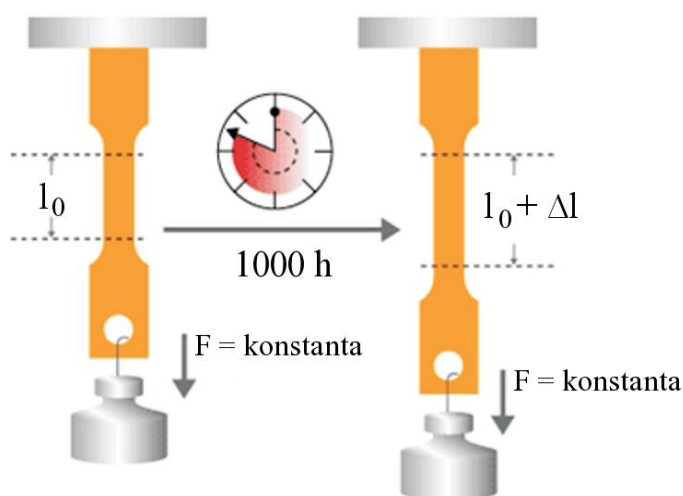
Tyto zkoušky byly prováděny nejdříve u kovů, pro polymerní materiály se používají teprve několik let, kdy došlo k určitému sjednocení používaných metod. Pro přesné stanovení závislosti deformačních vlastností na čase je používáno dvou postupů. Při konstantní teplotě se jedna z proměnná (napětí nebo deformace) udržuje konstantní a u druhé proměnné se přesně měří její změna v závislosti na čase. [17]

6.1 Creepové zkoušky

Creepové zkoušky jsou zaměřeny na změnu deformace při konstantním napětí. Přednost se dává hlavně creepovým zkouškám v tahu pro větší citlivost a jednodušší mechanismus deformace. [17]

Upevní-li se zkušební těleso tak, aby bylo na jednom konci pevně uchyceno a na druhém konci napínáno konstantní silou, bude se pomalu deformovat (Obr. 15.). Změna deformace bude dána zvětšováním původní délky l_0 o Δl a je vyjadřována poměrným prodloužením ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 [\%]. \quad [17] \quad (10)$$



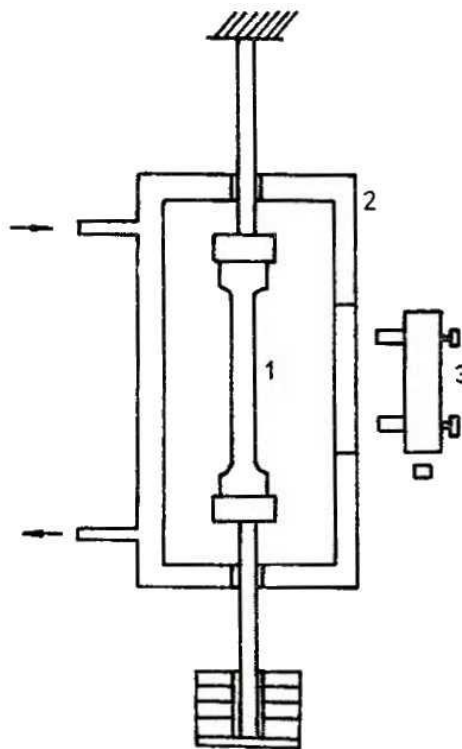
Obr. 22. Princip creepové zkoušky v tahu [15]

Při creepových zkouškách se předpokládá, že zmenšení průřezu zkušebního tělesa (obvykle ve tvaru oboustranné lopatky, jakých se používá pro stanovení pevnosti v tahu) je zanedbatelné. Sleduje se protažení zkušebního tělesa v různých časových intervalech. [17]

Při stanovování creepových vlastností je z hlediska použitelnosti výsledků pro konkrétní praktické aplikace nutné dodržet přesnou metodiku, postupy a podmínky, které udává norma ČSN EN ISO 899-1.

6.1.1 Zkušební zařízení

Pro stanovení creepových vlastností vyhovují jednoduchá zařízení, aby vydržela spolehlivě dlouhodobé zkoušky i několik let. Používá se uspořádání s přímým zatěžováním, složené z rámů, kde jsou zavěšeny čelisti pro upínání prvků. Na spodních čelistích je upnuto závaží. Jiný mechanismus používá pákový systém se závažím. Náročnější je příslušenství pro klimatizaci, popř. temperaci a pro přesné odečítání zvětšující se deformace. [17]



Obr. 23. Schéma zkušebního zařízení

1 – zkušební těleso; 2 – temperační komora; 3 – katetometr pro optické odečítání průběhu deformace [17]

Měření deformace se provádí takovým zařízením, které neovlivňuje těleso nežádoucími deformacemi, např. účinkem tlaku, tepla, chemických vlivů ani vrubů. Přesnost zařízení v odečítání se vyžaduje $\pm 1\%$ celkové měřené deformace. Dříve se k odečítání průběhu používal katetometr. Dnes se nejčastěji využívá optických (laser) popř. mechanických (úchylkoměr) přístrojů, které jsou propojeny s počítačem a načítání hodnot se děje automaticky. [17]

Při zkouškách se provede takové bezpečnostní opatření, které zabraňuje tomu, aby nedošlo při přetržení vzorku k poškození zařízení a vzniklými rázy nebyl ovlivněn průběh vedlejších měření. [17]

6.1.2 Postup zkoušky

Zkušební tělesa se před zkouškou proměří, aby mohl být vypočten průřez. Používá se k tomu mikrometru. Pak se teprve tělesa, pokud je to nutné pro sledování deformace, označí ryskami nebo se na ně lepí odporové tenzometry. [17]

Zatížení se obvykle volí tak, aby odpovídalo mezi úměrnosti daného materiálu, tedy v oblasti lineárního chování. Zkouší při jednom napětí alespoň tři tělesa. Před vlastním měřením se těleso předtíží takovým napětím, že nevyvolá měřitelnou deformaci. V tomto stavu se změří délka l_0 a následně se těleso plně zatíží. [17]

Zatěžování musí být plynulé a bez rázů a za deset vteřin by mělo být dosaženo konstantní zatížení u celé série vzorků. Časové intervaly pro měření deformace se volí individuálně s ohledem na materiál a počáteční průběh deformace. Nejméně třikrát denně se kontroluje teplota a relativní vlhkost okolí vzorku, pokud nejsou automaticky zaznamenávány. Creepové chování se zkouší ve stejném prostředí, které bylo použito pro kondicionování zkušebních těles, lze je však zkoušet rovněž za zvýšených teplot (v souladu s aplikací konstrukční součásti). Po přetržení tělesa se toto překontroluje, zhodnotí se povaha lomu, změří se též průřez a následně se vyhodnotí výsledky zkoušky. [17]

6.1.3 Vyjádření výsledků

Z naměřených hodnot protažení (deformace) ε v závislosti na čase lze získat tyto základní charakteristiky creepového chování:

- **Creepový modul pružnosti E** – je důležitým faktorem při navrhování životnosti výrobku. V případě tahové deformace se vypočítá jako podíl počátečního napětí σ ku poměrnému prodloužení ε v určitém časovém okamžiku, podle vztahu:

$$E(t) = \frac{\sigma}{\varepsilon(t)} = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l(t)} \quad [MPa], \quad (11)$$

kde:

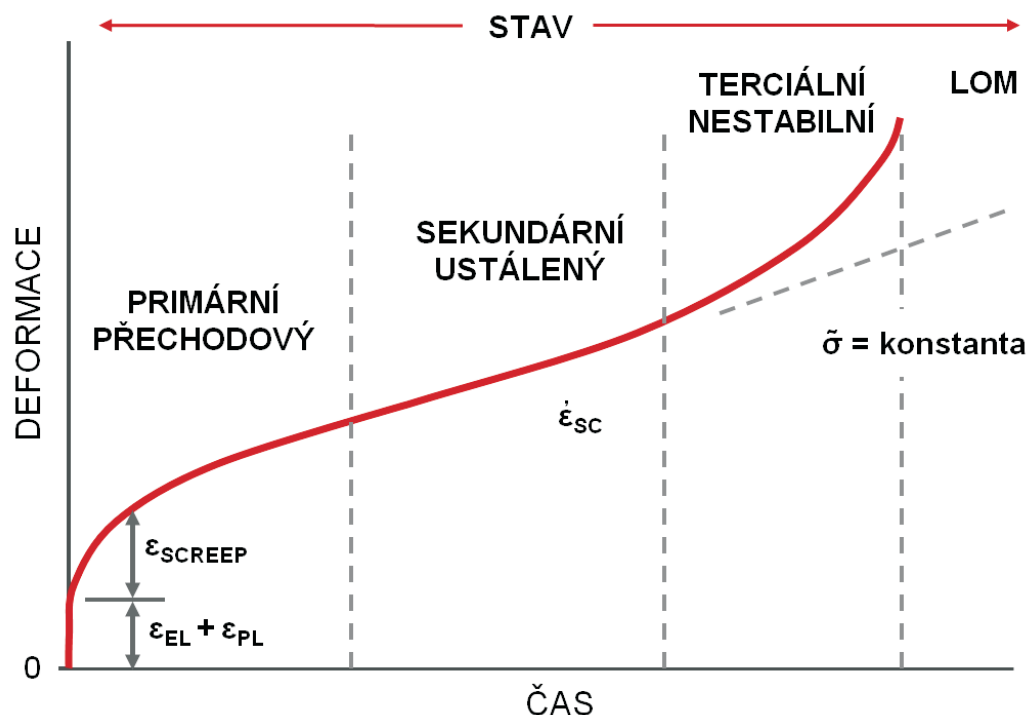
F – použitá síla,

l_0 – počáteční měřená délka,

A – počáteční průřez tělesa,

Δl – prodloužení. [22]

- **Creepová křivka** – vyjadřuje závislost deformace na čase a její obecný průběh je znázorněn na obr. 24. Křivka se dá rozdělit na tři deformační úseky:
 - I. Primární creep** – tento úsek představuje počáteční elastickou a plastickou deformaci a následnou kumulaci plastické deformace v důsledku creepu. Rychlost deformace $\dot{\varepsilon}$ daná derivací křivky $\varepsilon - t$ a je na začátku zkoušky poměrně vysoká. Dále $\dot{\varepsilon}$ klesá a často se stává konstantní v bodě, který se označuje jako konec primárního stadia. Primární stadium se někdy označuje jako tranzitní nebo přechodové. [16]
 - II. Sekundární creep** – je charakteristický konstantní hodnotou rychlosti deformace $\dot{\varepsilon}_{sc}$, jejíž směrnice je závislá na použitém napětí. Oblast sekundárního creepu se též nazývá ustálená. [16]
 - III. Terciální creep** - na konci sekundárního stadia začíná rychlost deformace $\dot{\varepsilon}$ opět růst a dochází k nestabilnímu chování, jež vede k lomu. Proto se tento poslední úsek někdy označuje jako nestabilní. [16]



Obr. 24. Obecná creepová křivka [15]

Jak již bylo zmíněno, creep resp. tvar creepové křivky je dán typem polymeru, jeho nadomolekulární a molekulární strukturou, stupněm krystalinity, přítomností plnicích přísad apod. Déle také závisí na použité velikosti napětí a teplotě okolí. [17]

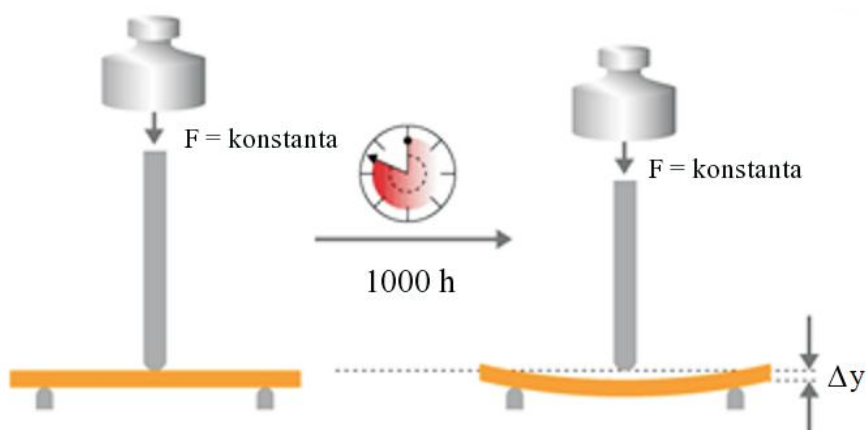
Creepová křivka se také někdy vynáší i v logaritmických souřadnicích. Z krípvých křivek lze sestavit tzv. isochronní křivky, což jsou křivky závislosti napětí na poměrném prodloužení při creepu, odpovídající dlouhodobému zatěžování. Isochronní křivky umožňují stanovit, jakou lze předpokládat po určité době deformaci, bude-li na polymer působeno určitým napětím a naopak. Rovněž umožní určit creepový modul pružnosti. [17]

Rozborem experimentálních výsledků vyplývají základní kritéria o povaze časové změny deformace, hodnotách časových a dlouhodobých pevností a o vlivech na jejich velikosti a průběh. Z těchto údajů je dále možné vytypovat jednotlivé hraniční stavy, které např. udávají hranici linearity vztahů napětí a deformace, zastavení deformačního procesu, dokončení redistribuce napětí a porušení plastických hmot při dlouhodobých podmínkách zatížení. [17]

6.1.4 Creepové zkoušky v tlaku a ohybu

Normalizovány jsou i zkoušky v ohybu a tlaku, které jsou snadno proveditelné na jednodušším zařízení. Postup zkoušky a vyhodnocování je však stejný jako u zkoušek v tahu. Creepová zkouška v ohybu je výhodná především pro krátkodobé zkoušky a pro křehké materiály. Lze ji provádět na zařízení pro stanovení pevnosti v ohybu při třibodovém zatížení, uzpůsobeném pro případnou teplotaci. Pracuje se s malými silami oproti tahu a i celkové zařízení je menších rozměrů. Deformace (průhyb y) je snadno měřitelná výškovým indikátorem. Vyhodnocují se křivky závislosti průhybu y na čase nebo se rovnou vypočítá změna modulu pružnosti Ey . [17]

Pro creepové tlakové zkoušky se používá pákový zatěžovací systém, zkušební tělesa jsou ve tvaru válečků. [17]



Obr. 25. Princip creepové zkoušky v ohybu při třibodovém zatížení [15]

6.2 Relaxační zkoušky

Relaxace napětí je změna napětí při konstantní deformaci. Pokles napětí může být vyvolán buď fyzikálními nebo chemickými změnami ve vnitřní struktuře materiálu a závisí na mnoha faktorech, např. teplotě, molekulové hmotnosti a povaze polymeru, velikosti deformace, hustotě polymerní sítě, atd. [17]

Doba, za kterou proběhne 63% všech napětíových změn se nazývá relaxační čas a označuje se λ . Je to tedy čas potřebný k tomu, aby napětí pokleslo na $1/e$ násobek původní hodnoty a charakterizuje tak schopnost materiálu k molekulárnímu přeskupování. Většina polymerů má více relaxačních časů. Obecně se množina všech relaxačních časů blíží nekonečnu a leží v rozmezí mnoha časových řádů. Pro polymerní materiály je relaxační čas $\lambda = 10^{-2} - 10^2$ s.

6.2.1 Měření relaxace napětí

Sleduje se změna napětí v závislosti na čase, a to buď kontinuálně nebo diskontinuálně při deformaci zkušební tělesa v tahu či tlaku. Při kontinuální relaxaci napětí je vzorek deformován konstantní deformační rychlostí až do určité hodnoty napětí a deformace. Potom je zastaven pohyb přičníku a měří se pokles napětí s časem. Tato metoda zachycuje spíše změny způsobené štěpením původních vazeb ve vzorku. [17]

U diskontinuálního postupu experiment pokračuje tak, že se obnoví pohyb přičníku deformačního zařízení, vzorek se opět deformuje do jisté hodnoty napětí (deformace) a opakuje se relaxační test. Tento způsob zahrnuje podíl jak původních tak i nově vzniklých vazeb.

Sledováním relaxace napětí se stává užitečnou metodou pro zjišťování nejen fyzikálních změn ve vnitřní struktuře materiálu, ale i k zjišťování změn chemických, zejména v zesíťovaných makromolekulách, které jsou jinak obtížně zjistitelné. [17]

6.2.2 Zkušební zařízení

Přístroje pro měření relaxace napětí jsou konstrukčně složitější. Vyplývá to z nároků na přesné snímání změny napětí za neustálého udržování konstantní deformace.

Bylo navrženo několik typů relaxometrů jak v tahu, tak v tlaku, kontinuálních i diskontinuálních. V principu jde vždy o to, že u konstantně deformovaného tělíska, uloženého ve vytápěné komoře popř. se zvolenou atmosférou, se měří závislost napětí v čase. Přístroje pro měření relaxace napětí se neustále vyvíjejí, dává se větší přednost měření relaxace v tahu, z důvodu jednodušší konstrukce zařízení a homogennějších relaxačních procesů v materiálu. [17]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Byly stanoveny následující zásady pro vypracování diplomové práce:

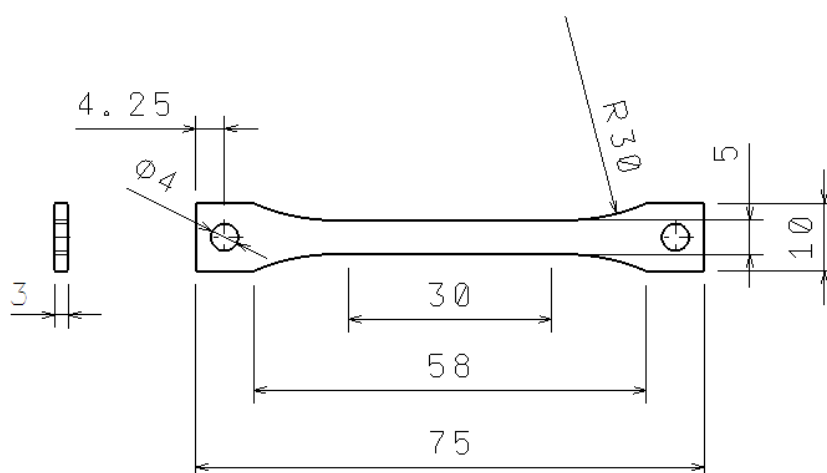
- 1) Vypracujte literární rešerši na dané téma
- 2) Navrhňte zkušební zařízení
- 3) Ověřte funkčnost a spolehlivost
- 4) Realizujte experiment s vybranými typy polymerů

Cílem diplomové práce je v prvním bodě zadání vypracování teoretické části, která se zprvu zabývá polymery obecně, jejich rozdělením a způsoby modifikace, zejména síťováním. Dále je zde přiblížena oblast ionizujícího záření a jeho využití v praxi, konkrétněji je popsáno radiační síťování polymerů. V posledních dvou kapitolách teoretické části je objasněno creepové chování polymerních materiálů a popsány statické zkoušky dlouhodobé.

V dalších bodech zadání se jedná praktickou část diplomové práce. Je navrženo a realizováno zkušební zařízení a ověřena jeho funkčnost a spolehlivost. Na zkonstruovaném zařízení je provedena série creepových testů pro zvolené materiály – PA11 25% GK, PA6, PA6 30% GF a PBT 35% GF – od firmy PTS. Ty jsou následně prostřednictvím firmy BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co. KG ozářeny vhodnými dávkami ionizujícího záření a pro materiál PA11 25% GK a materiál PA6 jsou znovu provedeny creepové zkoušky. Poté následuje porovnání výsledků jednotlivých měření a určení vlivu radiačního síťování na creepové chování vybraných polymerů.

8 ZKUŠEBNÍ TĚLESA

Creepové zkoušky v tahu vyžadují obdobné zkušební tělesa jako u krátkodobých pevnostních zkoušek v tahu. Jedná se o tělesa ve tvaru oboustranné lopatky. Pro diplomovou práci byla, z důvodu zmenšení velikosti potřebného závaží, použita malá zkušební tělesa dle normy ČSN EN ISO 527-2 typu 1BA. Všechna zkušební tělesa byla vyrobena technologií vstřikování a jejich konkrétní rozměry ukazuje obr. 26.



Obr. 26. Rozměry zkušebních těles

8.1 Materiály zkušebních těles

8.1.1 Polyamidy (PA)

Polyamidy jsou semi-krytalické termoplasty obsahující ve své molekule amidové skupiny. Vyznačují se velmi dobrými mechanickými a kluznými vlastnostmi a vysokou rázovou houževnatostí. Jejich elektrické, optické a chemické vlastnosti nejsou příliš dobré a také mají větší sklon ke creepu. Na užité vlastnosti polyamidů má velký vliv podíl krytalické fáze, který se pohybuje mezi 25-45 %.

V dnešní době již existuje několik druhů polyamidů s různými vlastnostmi. Výborné mechanické vlastnosti má především PA66 a PA6, které se dají použitím plniv ještě zlepšit. Naopak horší mechanické vlastnosti vykazují PA11 a PA12, které tvoří přechod k polyolefinům. Mají z polyamidů nejnižší hustotu a navíc absorbují méně vody a jsou méně citlivé na změnu vlhkosti. Použitím plniv se dá absorpce vody snížit.

Díky svým vlastnostem nacházejí polyamidy široké uplatnění. Velká část polyamidů se zpracovává především na vlákna a konstrukční součásti (např. ozubená kola, ložiska, lopatky ventilátorů, ...). Také se z nich vytlačováním vyrábějí fólie, trubky a jiné profily. Polyamidy PA11 a PA12 se využívají jako armatury pro rozvod vody, hadice odolné proti olejům či benzínu, hnací řemeny, součásti textilních a domácích spotřebičů atd.

V diplomové práci byl použit polyamid 11 plněný 25% skelných kuliček (PA11 25% GK), dále polyamid 6 (PA6) a polyamid 6 plněný 30% skelných vláken (PA6 30% GF). Vybrané vlastnosti těchto materiálů jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 2. Vlastnosti PA

	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
PA11 25% GK	Výrobce	PTS	-
	Obchodní název	V-PTS-CREAMID11-BUM25 0*M800/13	-
	Hustota	1,22	g.cm^{-3}
	Modul pružnosti v tahu	-	MPa
	Poměrné protažení při přetržení	-	%
	Pevnost v ohybu	-	MPa
	Teplota měknutí (Vicat – 10 N)	-	$^{\circ}\text{C}$
PA6	Výrobce	PTS	-
	Obchodní název	V-PTS-CREAMID-B3H2*M800/14	-
	Hustota	1,14	g.cm^{-3}
	Modul pružnosti v tahu	2700	MPa
	Poměrné protažení při přetržení	6,8	%
	Pevnost v ohybu	74	MPa
	Teplota měknutí (Vicat – 10 N)	210	$^{\circ}\text{C}$
PA6 30% GF	Výrobce	PTS	-
	Obchodní název	V-PTS-CREATEC-B3H2G6*M9000/12	-
	Hustota	1,38	g.cm^{-3}
	Modul pružnosti v tahu	-	MPa
	Poměrné protažení při přetržení	-	%
	Pevnost v ohybu	-	MPa
	Teplota měknutí (Vicat – 10 N)	-	$^{\circ}\text{C}$

8.1.2 Polybutylentereftalát (PBT)

Jedná se o semi-krystalický polymerní materiál, který se svým složením řadí do skupiny polyesterů (v hlavním řetězci obsahuje esterovou vazbu). Za své užité vlastnosti vděčí své krystalické povaze s poměrně vysokou teplotou tání i teplotou skelného přechodu. PBT má vysokou mechanickou pevnost a tuhost, houževnatost, výborné kluzné a elektroizolační vlastnosti, chemickou odolnost, dobře se zpracovává a má vysoký lesk povrchu výrobků. Pro další zlepšení mechanických vlastností se vyztužuje vláknitým plnivem.

PBT se řadí mezi plasty pro inženýrské aplikace a vyrábí se z něj přesné součásti jako např. ozubená kola, kluzná ložisek, elektrické zásuvky, tělesa a kryty cívek, kryty domácích spotřebičů apod. Z materiálu, který je vyztužený skelnými vlákny, se např. vyrábí automobilové zapalování a části elektrického systému, motorové skříně, kliky apod.

Pro diplomovou práci byl použit polybutylentereftalát plněný 35% skelných vláken (PBT 35% GF), jehož vybrané vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 3. Vlastnosti PBT

	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
PBT 35% GF	Výrobce	PTS	-
	Obchodní název	V-PTS-CREATEC-B3HG7ZC*M800/25	-
	Hustota	1,51	g.cm ⁻³
	Modul pružnosti v tahu	7500	MPa
	Poměrné protažení při přetržení	3,1	%
	Pevnost v ohybu	131	MPa
	Teplota měknutí (Vicat – 10 N)	217	°C

8.2 Vstřikování zkušebních těles

Před samotným vstřikováním zkušebních vzorků bylo nutné nejprve dané polymerní materiály sušit. K tomu účelu slouží sušicí zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2 (Obr. 27.). Výhoda tohoto zařízení je v jeho mobilitě a také může být použito nejen k sušení, ale i k dopravě polymerního materiálu do plastikační jednotky vstřikovacího stroje. Jeho vybrané parametry jsou uvedeny v následující tabulce.

Do tvaru zkušebních těles byly vysušené materiály zpracovány na vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 170 U (Obr. 27.) použitím jednonásobné formy. Obsluhu vstřikovacího stroje zajišťuje řídicí systém SELOGICA, pomocí kterého lze rychle a jednoduše nastavovat procesní podmínky pro vstřikování, přičemž je kontrolována správnost zadaných dat. V tab. 4. lze nalézt vybrané parametry vstřikovacího stroje.

Tab. 4. Technické parametry sušícího zařízení a vstřikovacího stroje

	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
SUŠÍCÍ ZAŘÍZENÍ	Výrobce	ARBURG	-
	Označení	THERMOLIFT 100-2	-
	Provozní napětí	220/400	V
	Objem	100	l
	Dopravní výška	3	m
	Dopravní tlak	0,05	bar
	Topný element	4,5	kW
	Ventilátor	0,95	kW
	Zdroj sušícího vzduchu	0,74	kW
VSTŘIKOVACÍ STROJ	Výrobce	ARBURG	-
	Označení	Allrounder 170 U	-
	Uzavírací síla	150	kN
	Maximální rozměr formy	170x170x200	mm
	Průměr šneku	15	mm
	Maximální vstřikovací objem	34	cm ³
	Váha	1740	kg



Obr. 27. Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 170 U a sušící zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2 [25]

8.2.1 Procesní podmínky při vstřikování

Charakteristické procesní podmínky, které byly nastaveny při vstřikování jednotlivých polymerních materiálů na vstřikovacím stroji jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tab. 5. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA11 25% GK

PA11 25% GK	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
	Sušení	80 / 7	°C / hod
	Dráha dávkování	42	mm
	Teplota formy	50	°C
	Teplota vstupního pásma	230	°C
	Teplota přechodového pásma	245	°C
	Teplota výstupního pásma	260	°C
	Teplota na trysce	270	°C
	Vstřikovací rychlost	60	mm / s
	Vstřikovací tlak	800	bar
	Bod přepnutí	8	mm
	Dotlak	600	bar
	Doba chlazení	15	s

Tab. 6. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA6

PA6	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
	Sušení	80 / 7	°C / hod
	Dráha dávkování	43	mm
	Teplota formy	90	°C
	Teplota vstupního pásma	220	°C
	Teplota přechodového pásma	245	°C
	Teplota výstupního pásma	255	°C
	Teplota na trysce	265	°C
	Vstřikovací rychlost	60	mm / s
	Vstřikovací tlak	800	bar
	Bod přepnutí	8	mm
	Dotlak	700	bar
	Doba chlazení	15	s

Tab. 7. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA6 30% GF

PA6 30% GF	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
	Sušení	80 / 7	°C / hod
	Dráha dávkování	45	mm
	Teplota formy	90	°C
	Teplota vstupního pásma	220	°C
	Teplota přechodového pásma	245	°C
	Teplota výstupního pásma	255	°C
	Teplota na trysce	265	°C
	Vstřikovací rychlost	60	mm / s
	Vstřikovací tlak	800	bar
	Bod přepnutí	8	mm
	Dotlak	700	bar
	Doba chlazení	15	s

Tab. 8. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PBT 35% GF

PBT 35% GF	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
	Sušení	80 / 2-3	°C / hod
	Dráha dávkování	40	mm
	Teplota formy	70	°C
	Teplota vstupního pásma	220	°C
	Teplota přechodového pásma	230	°C
	Teplota výstupního pásma	240	°C
	Teplota na trysce	250	°C
	Vstřikovací rychlost	60	mm / s
	Vstřikovací tlak	800	bar
	Bod přepnutí	8	mm
	Dotlak	300	bar
	Doba chlazení	15	s

8.3 Sítování zkušebních těles

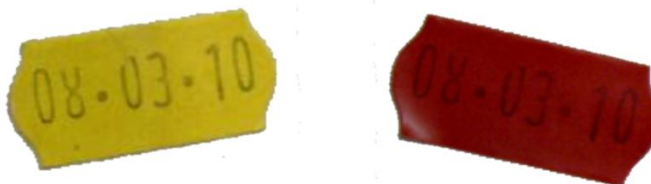
Zkušební tělesa byla vložena po 10 ks pro každý materiál a dávku do označených sáčků, aby nedošlo k jejich záměně. Následně byla tělesa přepravena do německé firmy BGS Beta-Gama-Service GmbH & Co, KG, a to do pobočky v Saal an der Donau. Aby došlo v materiálu k radiačnímu sítování, byla zde zkušební tělesa ozářena elektronovým beta zářením o energii 10 MeV v dávkách záření 66 kGy, 99 kGy, 132 kGy a 165 kGy.

Aby nebyl materiál vystaven příliš vysoké energii a nedošlo tak k jeho k nehodnocení, proběhlo jeho ozáření v několika etapách. Zabalená zkušební tělesa rozložená rovnoměrně na paletách procházela pomocí dopravníku pod ozařovacím skenerem. S každým průchodem tímto zařízením byla dávka ozáření zvětšena o 33 kGy, tzn. že po každém ozáření byla odebrána ta tělesa, u kterých se dosáhlo potřebné dávky ozáření.



Obr. 28. Zkušební tělesa připravená k ozáření

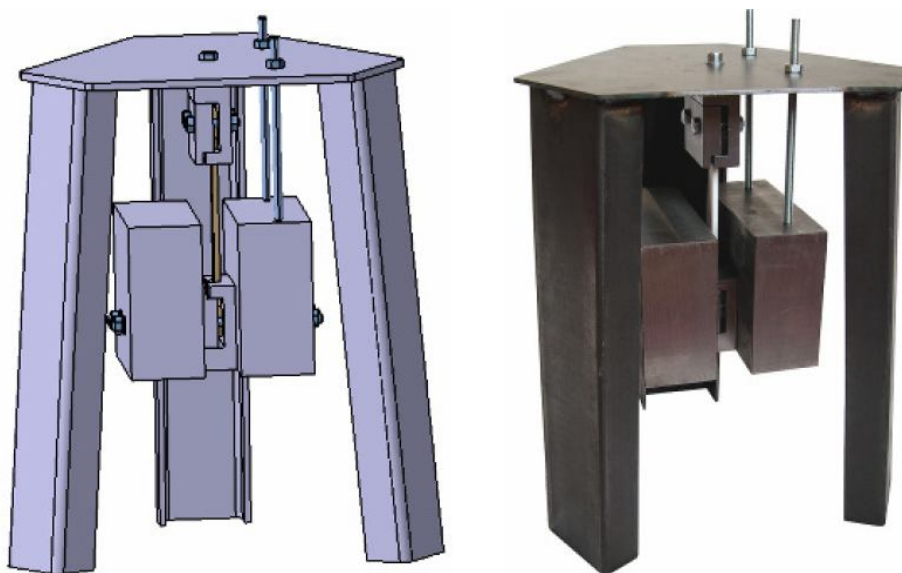
Na paletu s tělesy byl umístěn identifikátor, který zčervenal, pokud došlo k ozáření těles. Z identifikátoru se též pomocí dozimetru zjistily skutečné hodnoty ozáření. Po ozáření se též stanovuje stupeň zesítnění, na kterém záleží výsledné vlastnosti materiálu. Stupeň zesítnění vyjadřuje do jaké míry materiál zesíťoval. Ozářený materiál je nejprve rozdrcen na malé částičky a následně je jeden gram těchto částiček namočen do 150 ml roztoku kyseliny mravenčí a vařen asi po dobu 6 hodin. Následuje sušení ve vakuu při teplotě 100 °C po dobu 3 hodin nebo po dobu potřebnou k získání konstantní váhy. Stupeň zesítnění je pak procentuálním vyjádřením podílu konečné a počáteční váhy. Postup měření stupně zesítnění je prováděn v souladu s normou EN ISO 579.



Obr. 29. Identifikátor před a po ozáření [18]

9 ZKUŠEBNÍ ZAŘÍZENÍ

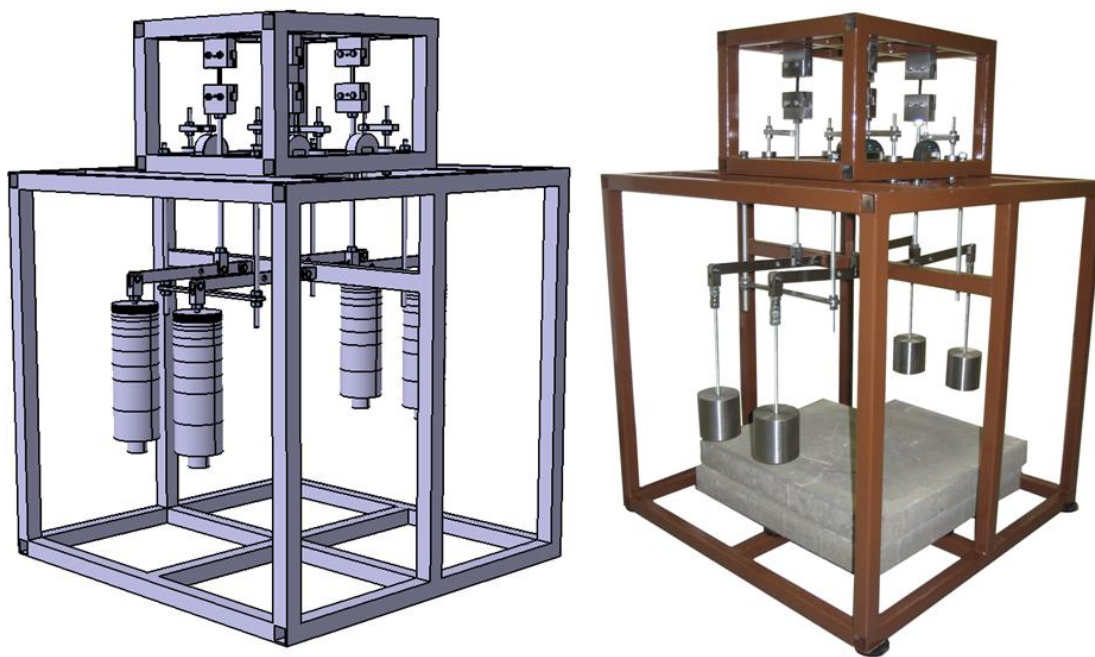
Pro měření creepových zkoušek bylo nejprve nutné navrhnout a realizovat zkušební zařízení, které by měření creepu umožňovalo. V minulosti již bylo takovéto zařízení sestrojeno (viz. JANDÍK, diplomová práce). I když toto zařízení (Obr. 30.) podávalo velmi přesné výsledky, mělo své nedostatky. Hlavní nevýhodou jeho konstrukce byla skutečnost, že zařízení bylo schopno měřit protažení pouze jednoho zkušebního tělesa, které navíc bylo omezeno závažím (použitelné pouze pro jeden typ materiálu). Také odečítání dat se provádělo ručně. Ze všech těchto důvodů byla navržena zcela nová konstrukce zkušebního zařízení pro creepové zkoušky.



Obr. 30. Dříve navržená konstrukce [18]

9.1 Konstrukce zkušebního zařízení

Hlavní požadavek na konstrukci nového zkušebního zařízení byl, aby toto umožňovalo zatížit najednou alespoň tři zkušební tělesa a také aby bylo možné měnit rozsah jejich zatížení. Tyto požadavky se podařilo splnit, takže nově navržená konstrukce (Obr. 31.) je schopna zatížit až čtyři zkušební tělesa s rozsahem zatížení cca 0,5 kg až 100 kg, resp. vztaženo na průřez zkušební tělesa cca 0,35 MPa až 65 MPa. Celá konstrukce byla navržena pomocí programu CATIA V5 a její hlavní prvky budou dále popsány.



Obr. 31. Nová konstrukce zkušebního zařízení

9.1.1 Rám

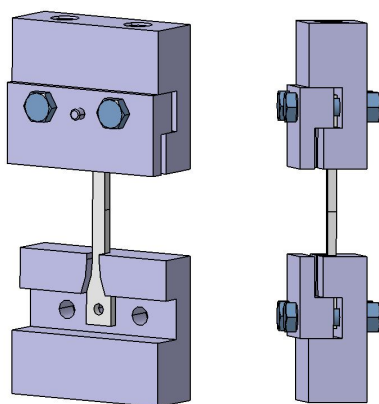
Rám zkušebního zařízení tvoří dva jednoduché svařence z čtvercových ocelových „jeklů“ o rozměrech (30x30x3) mm, spojené šrouby v jeden celek. Horní rám byl navržen tak, aby byl odnímatelný a svými rozměry (350 x 400 x 260) mm se vešel do teplotní komory pro případné creepové zkoušky za zvýšených teplot. Jsou na něm připevněny jak upínací čelisti tak i stojánky pro upnutí úchylkoměrů.

Dolní rám, tedy základna zkušebního zařízení, má rozměry (700 x 700 x 700) mm. Kromě děr pro spojení s horním rámem jsou na něm také navařeny „oka“ pro upevnění všech čtyřech pák závaží. Pro větší stabilitu a tlumení chvění konstrukce, které by mohlo ovlivnit průběh měření, byla základna zkušebního zařízení ještě zatížena betonovými kvádry. Celé zkušební zařízení je pak vysoké cca 960 mm.

9.1.2 Upínací čelisti

Konstrukce upínacích čelistí byla obdobná jako u předchozího zařízení, ale z důvodu použití menších zkušebních těles musely být vyrobeny nové sady upínacích čelistí. Ty zajišťují nejen dostatečně tuhé uchycení zkušebních těles, ale také musí zaručit, aby namáhání probíhalo jen ve směru kolmém na průřez zkušebního tělesa. Upínací čelisti tvoří vždy pár pro jedno

zkušební těleso, celkem byly tedy vyrobeny čtyři páry upínacích čelistí. Jedna část z páru umožňuje pevné spojení s horním rámem a druhá spojení s táhlem závaží.



Obr. 32. Upínací čelisti

9.1.3 Závaží

Velikost závaží se stanovuje z velikosti napětí ležícího na mezi úměrnosti, resp. v oblasti lineárního chování, pro daný materiál (viz kap. 10.1). Jelikož se uvažovalo měření creepu konstrukčních materiálů, jejichž napětí na mezi úměrnosti dosahuje hodnot až okolo 50 MPa a víc, muselo dojít k následujícím opatřením. Aby se snížila velikost potřebné zátěže, byla použita malá zkušební tělesa a zatěžování probíhalo pomocí pákového mechanismu. Tím se podařilo snížit velikost potřebného závaží z maximální hodnoty 100 kg na hodnotu přijatelných 10 kg.

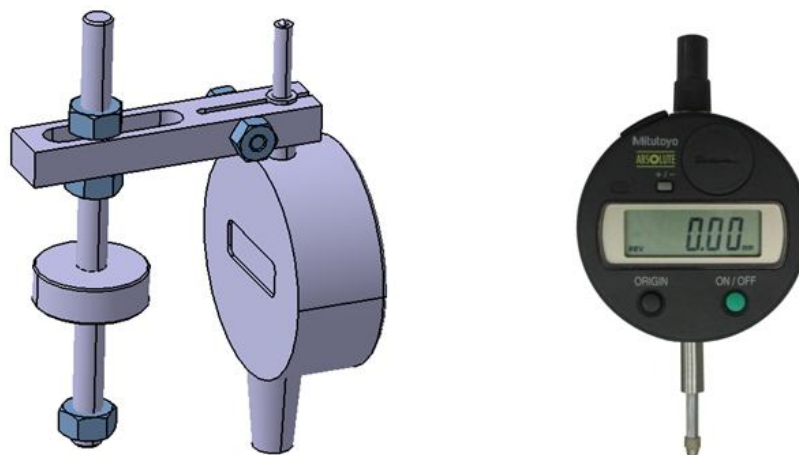
Pro zatěžování zkušebních těles byly vyrobeny dvě páky, jedna s poměry zatížení 1:2 a 1:5 a druhá s poměry zatížení 1:5 a 1:10. Konstrukce páky byla volena dostatečně tuhá s ohledem na velikost napětí, které bude a přenášet. Celá konstrukce páky včetně dolních upínacích čelistí byla vyvážena tak, že vždy na jejím konci (pro každý poměr zatížení zvlášť) byla její hmotnost 0,5 kg. K samotnému zatížení pak sloužila sada závaží o hmotnostech 0,5 kg, 1 kg, 2 kg, 3 kg a 4 kg.



Obr. 33. Sada závaží

9.1.4 Měřicí stojan

Odečítání velikosti deformace docházelo pomocí digitálních úchylkoměrů, které byly uloženy ve speciálním stojánku. Tento jednoduchý stojánek umožňuje snadné nastavení výšky i natočení úchylkoměru tak, aby se jeho měřicí hrot mohl opírat o spodní plochu dolního páru čelistí. Stojánek s úchylkoměrem je připevněn k horní části rámu.



Obr. 34. Stojan s úchylkoměrem a digitální úchylkoměr Mitutoyo

Přesné měření zajišťoval elektronický úchylkoměr Mitutoyo ABSOLUTE IP-42, který byl propojen s počítačem, takže odečítání hodnot se dělo automaticky. Jeho vybrané technické údaje jsou uvedeny v následující tabulce.

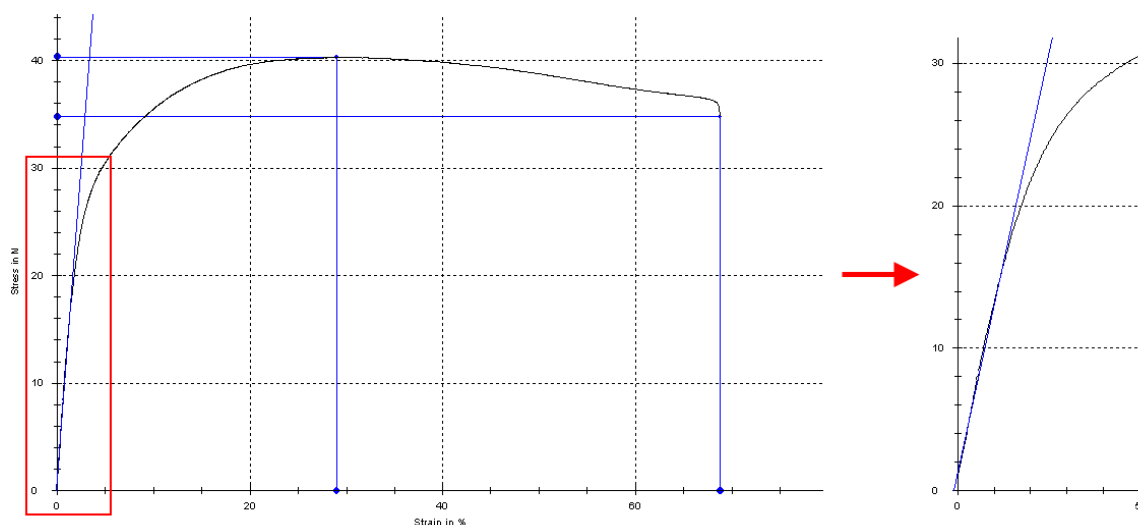
Tab. 9. Technické parametry digitálního úchylkoměru

	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
DIGITÁLNÍ ÚCHYLKOMĚR	Výrobce	Mitutoyo	-
	Označení	ABSOLUTE IP-42	-
	Číslicový krok	0,01	mm
	Rozsah měření	12,7	mm
	Mezní chyba	0,03	mm
	Měřicí síla	$\leq 2,0$	N
	Hmotnost	120	g
	Měřicí dotek	kulička z tvrdokovu	-
	Napájení	1 baterie SR-44	mm
	Životnost baterie	20 000	h

10 CREEPOVÉ ZKOUŠKY

10.1 Postup měření

Pro každý materiál zvlášť byla nejprve provedena série tahových zkoušek na stroji Zwick Roell 1456, aby mohla být stanovena velikost potřebného závaží. Z trhacího diagramu (závislost síly v N na poměrném prodloužení v %) byla odečtena nejvyšší hodnota síly v oblasti kdy se materiál chová ještě lineárně (Obr. 35.).



Obr. 35. Příklad stanovení velikosti závaží

Výsledná velikost závaží pak byla aritmetickým průměrem získaných hodnot z tahových diagramů. Závaží pro jednotlivé materiály byla následující:

- PA11 25% GK – 22,5 kg = 15 MPa
- PA6 – 27,5 kg = 18,33 MPa
- PA6 30% GF – 80 kg = 53,3 MPa
- PBT 35% GF – 37,5 kg = 25 MPa

Dále byl u připravených zkušebních těles byl změřen pomocí digitálního mikrometru jejich průřez a tělesa byla označena. Následně byla tyto zkušební tělesa upnuta do čelistí zkušebního zařízení a zatížena potřebným závažím. Odečítání hodnot začalo teprve několik vteřin po zatížení, aby se zkušební tělesa v čelistech usadila. K načítání hodnot protažení byl vytvořen speciální program, který je ve zvoleném čase (v tomto případě 60 s) ukládal v elektronické podobě. Během testů byla zaznamenávána i teplota, která se během měření

nevychylovala víc než o 2 °C. Jedena creepová zkouška pro každou sadu zkušebních těles trval 100 hodin. Poté bylo měření zastaveno, následovalo vyhodnocení výsledků a celý postup se opakoval pro další materiál. Nejprve byly provedeny creepové zkoušky neozářených materiálů, poté materiálů ozářených. Tato diplomová práce zahrnuje výsledky ze série dvanácti creepových zkoušek.

Tab. 10. Podmínky při creepové zkoušce

CREEPOVÁ ZKOUŠKA	PARAMETR	HODNOTA	JEDNOTKY
	Počet zkušebních těles	4	-
	Závaží	dle materiálu	kg
	Interval odečítání deformace	60	s
	Přesnost odečítání deformace	0,01	mm
	Doba trvání zkoušky	100	h
	Teplota	22 ± 2	°C

10.2 Výsledky creepových zkoušek

10.2.1 Statické vyhodnocení výsledků

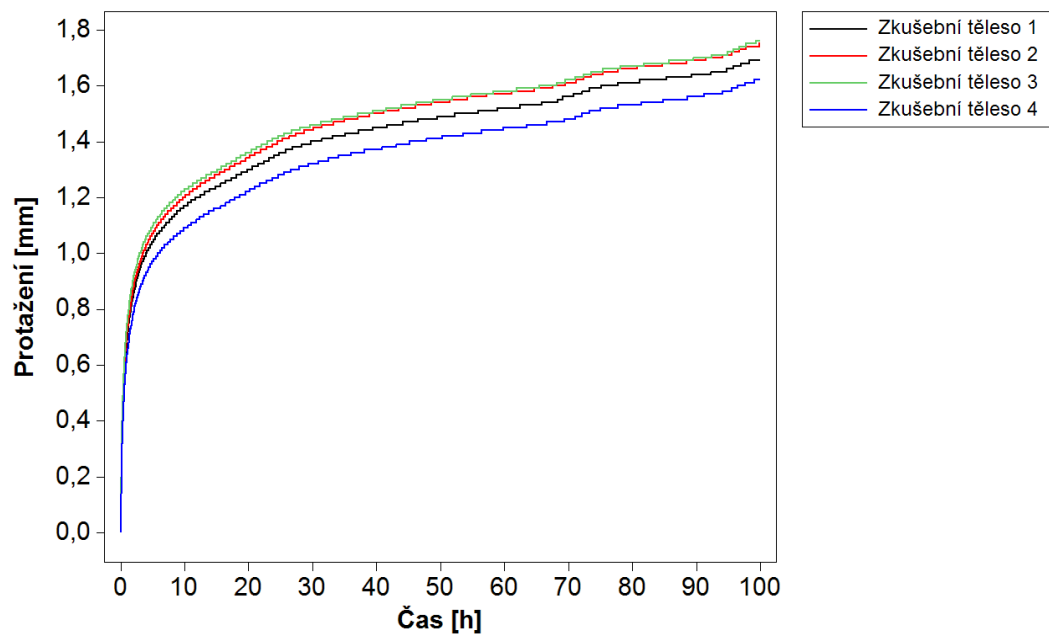
Ke zpracování a statickému vyhodnocení naměřených dat protažení zkušebních těles při creepových testech byl použit program Minitab a tyto statistické popisné charakteristiky:

- **Minimum** – představuje nejnižší hodnotu ze všech vstupních dat.
- **Medián** – hodnota, jež rozděluje řadu na dvě stejně velké části co do počtu prvků tak, že hodnoty znaku v jedné části jsou menší než medián (nebo jsou mu nanejvýše rovny), ve druhé jsou pak větší (nebo jsou mu nanejvýše rovny). V případě lichého počtu hodnot je mediánem přímo hodnota prostředního členu řady – tedy vždy konkrétní hodnota znaku. Skládá-li se ovšem řada ze sudého počtu, jako tomu je i v této diplomové práci, pak nelze stanovit konkrétní prvek, který by rozděloval řadu na dvě stejné části co do počtu prvků. V tomto případě se považuje za medián libovolná hodnota ze dvou prostředních členů řady, resp. jejich aritmetický průměr. Základní výhodou mediánu jako statistického ukazatele je fakt, že není ovlivněn extrémními hodnotami.
- **Maximum** – představuje nejvyšší hodnotu ze všech vstupních dat.

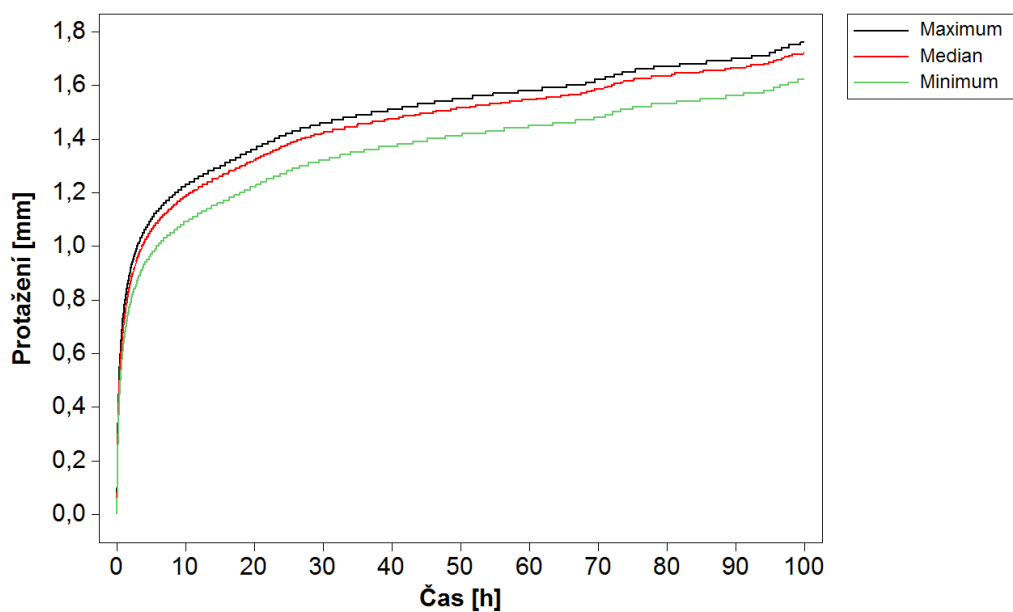
10.2.2 Creepové zkoušky neozářených materiálů

1) PA11 25% GK

Na konci testu pro tento neozářený materiál byla maximální hodnota deformace 1,76 mm, minimální hodnota 1,62 mm a hodnota mediánu 1,72 mm.



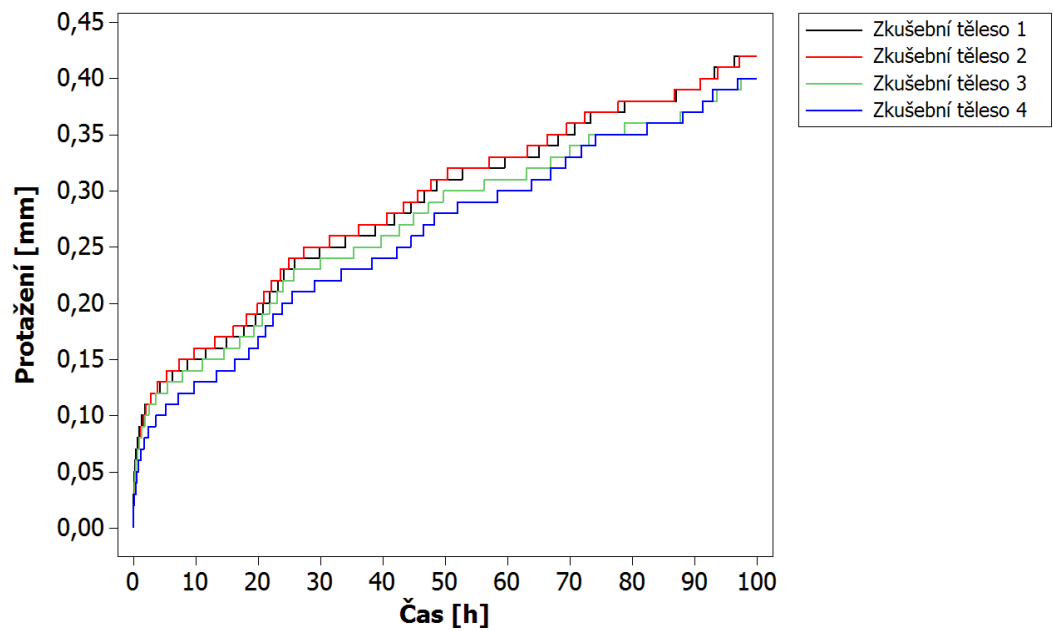
Obr. 36. Creepová zkouška neozářeného PA11 25% GK



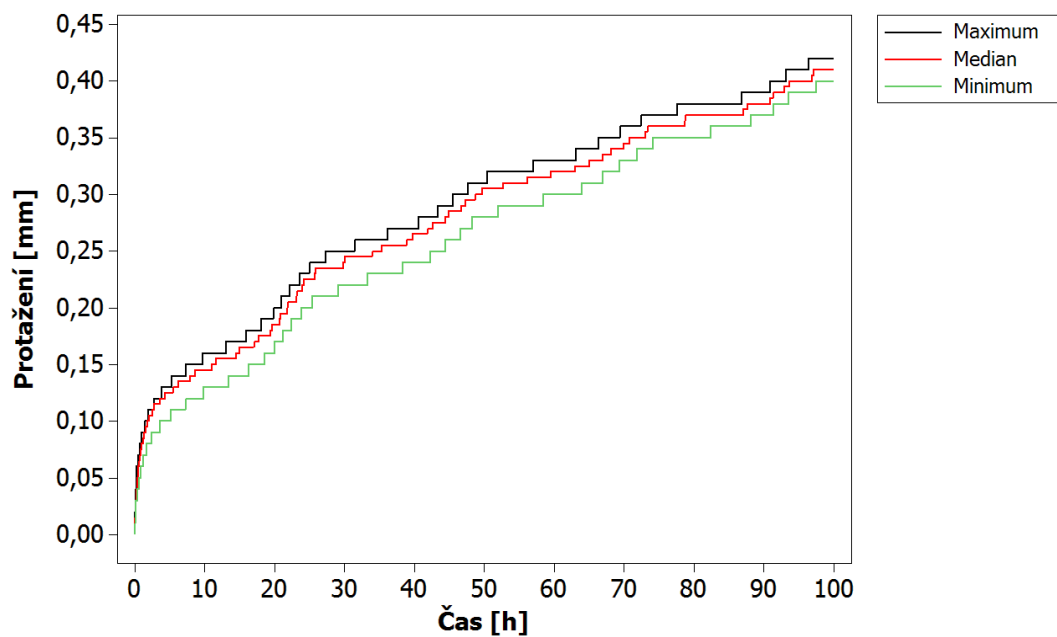
Obr. 37. Creepová zkouška neozářeného PA11 25% GK – statistické vyhodnocení

2) PA6

Na konci testu pro tento neozářený materiál byla maximální hodnota deformace 0,42 mm, minimální hodnota 0,40 mm a hodnota mediánu 0,41 mm.



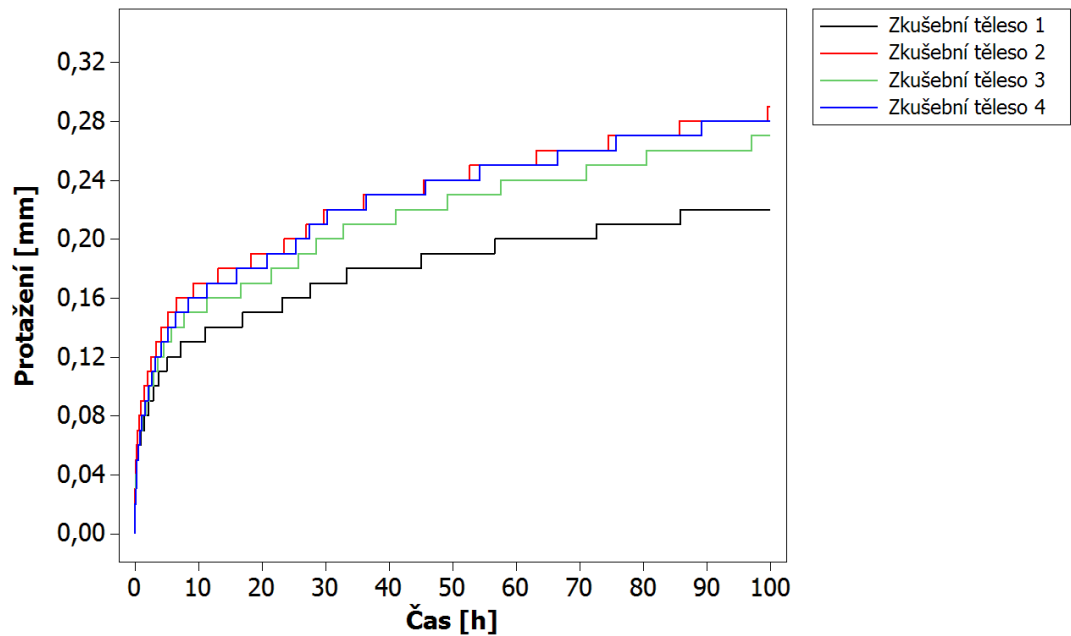
Obr. 38. Creepová zkouška neozářeného P6



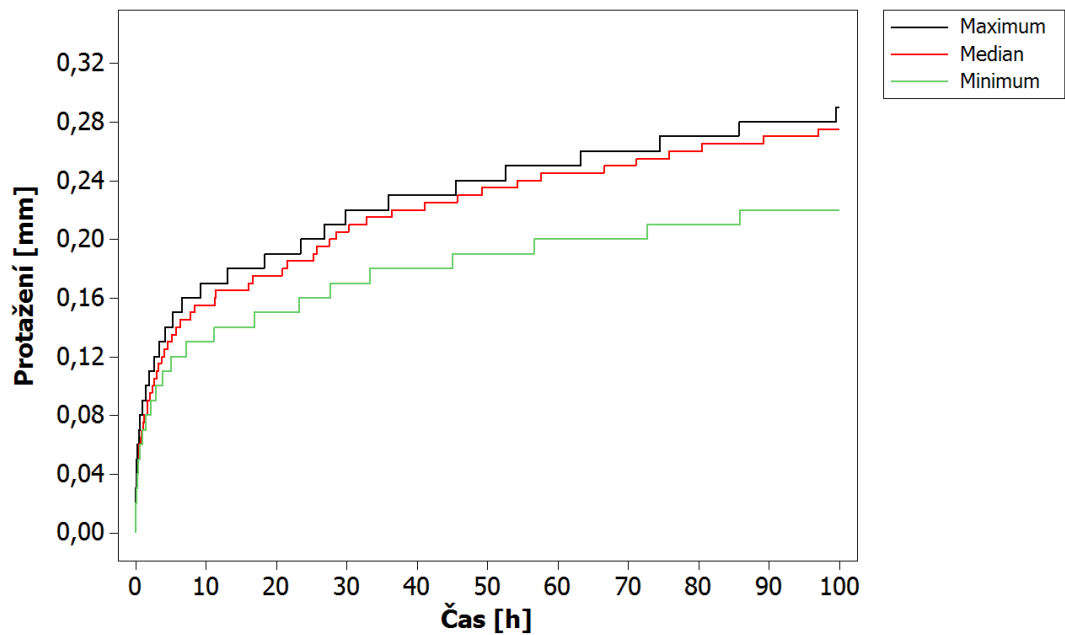
Obr. 39. Creepová zkouška neozářeného PA6 – statistické vyhodnocení

3) PA6 30% GF

Na konci testu pro tento neozářený materiál byla maximální hodnota deformace 0,29 mm, minimální hodnota 0,22 mm a hodnota mediánu 0,275 mm.



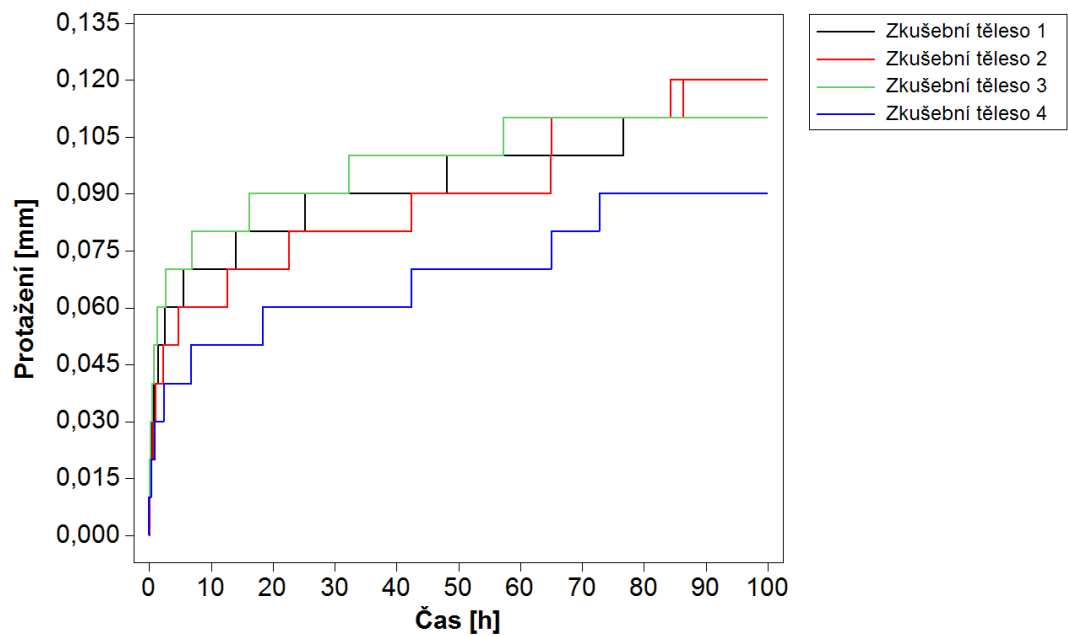
Obr. 40. Creepová zkouška neozářeného P6 30% GF



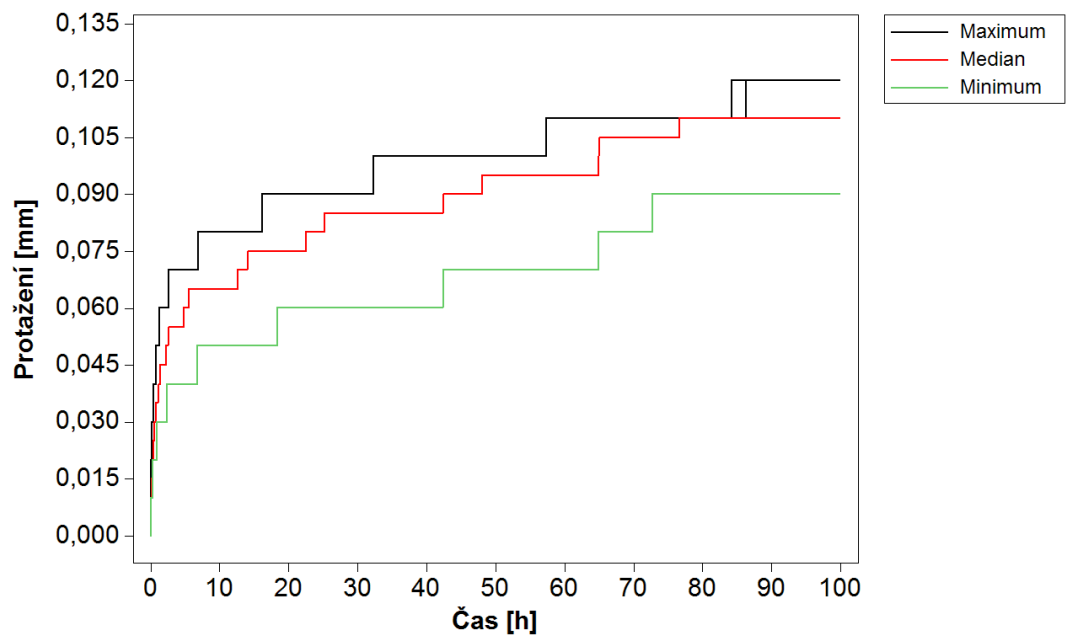
Obr. 41. Creepová zkouška neozářeného PA6 – statistické vyhodnocení

4) PBT 35% GF

Na konci testu pro tento neozářený materiál byla maximální hodnota deformace 0,12 mm, minimální hodnota 0,09 mm a hodnota mediánu 0,11 mm.



Obr. 42. Creepová zkouška neozářeného PBT 35% GF

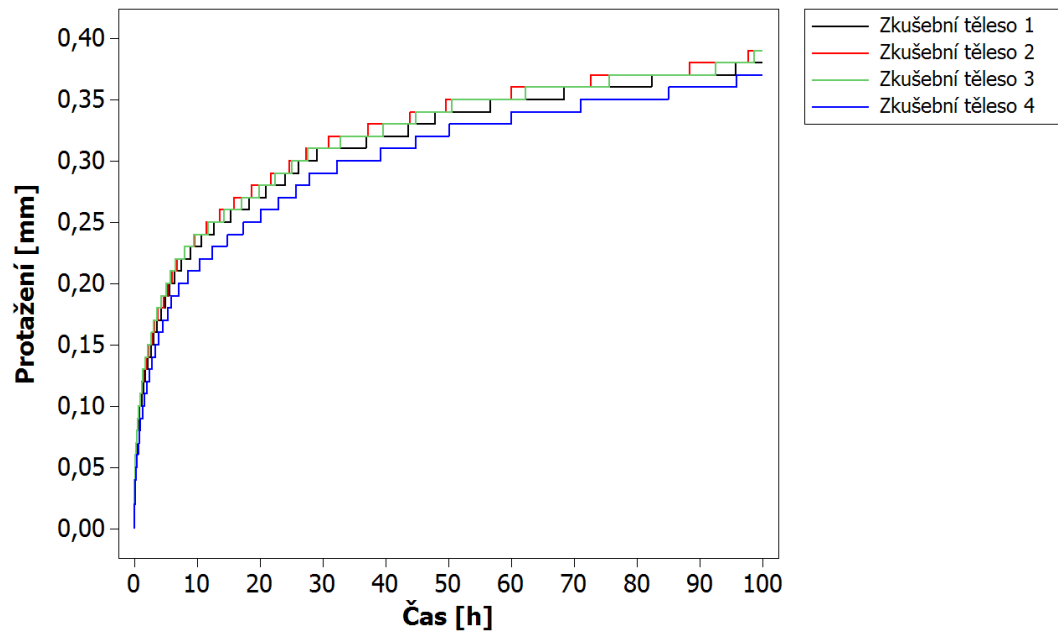


Obr. 43. Creepová zkouška neozářeného PBT 35% GF – statistické vyhodnocení

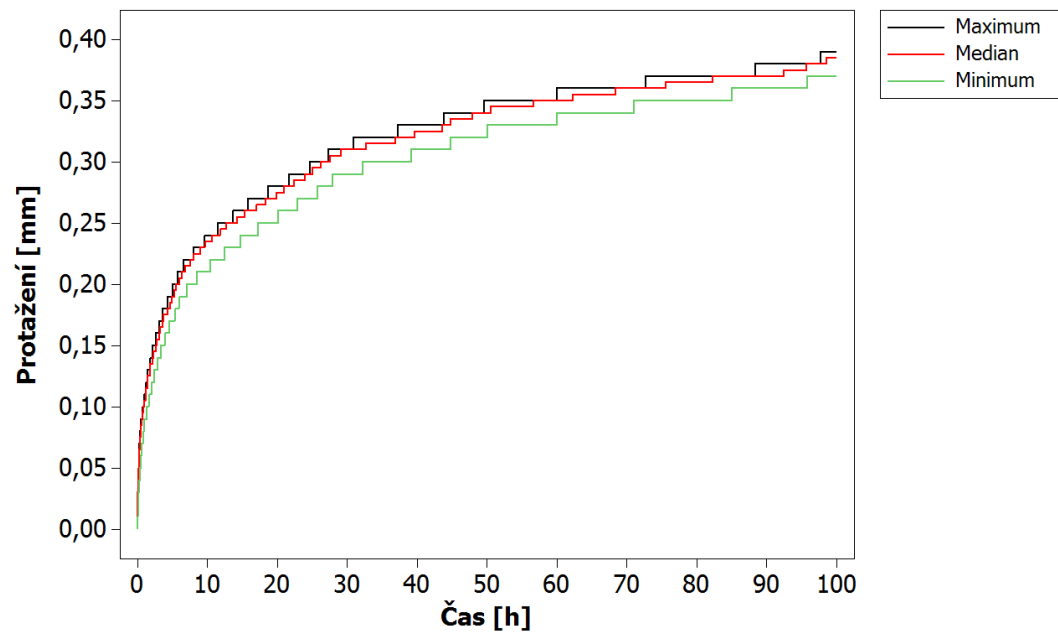
10.2.3 Creepové zkoušky ozářeného PA11 25% GK

- Ozáření dávkou 66 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 66 kGy byla maximální hodnota deformace 0,39 mm, minimální hodnota 0,37 mm a hodnota mediánu 0,385 mm.



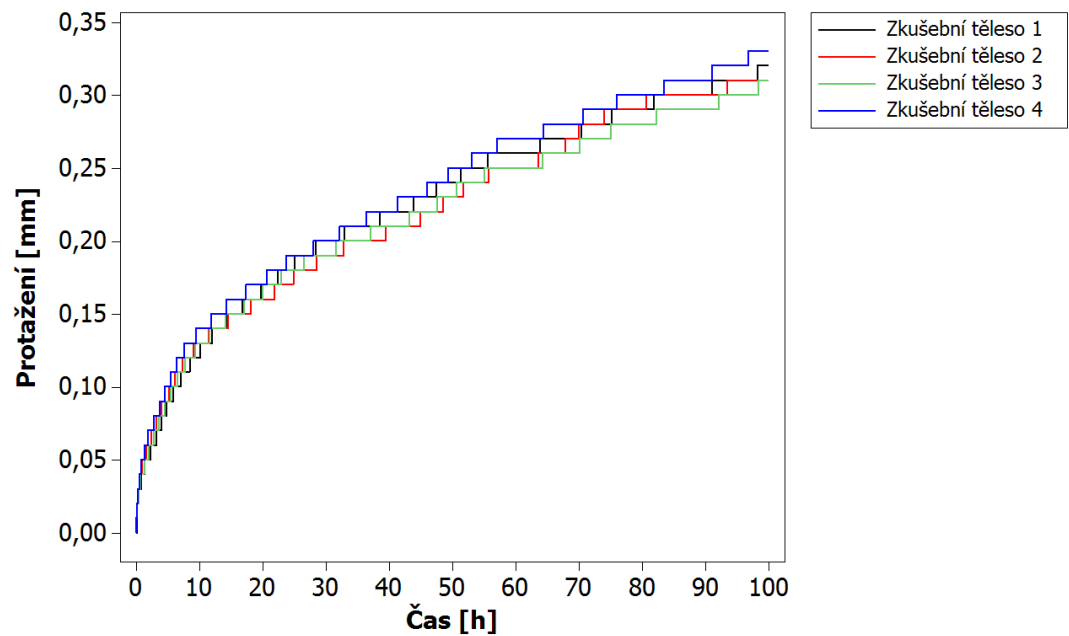
Obr. 44. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 66 kGy



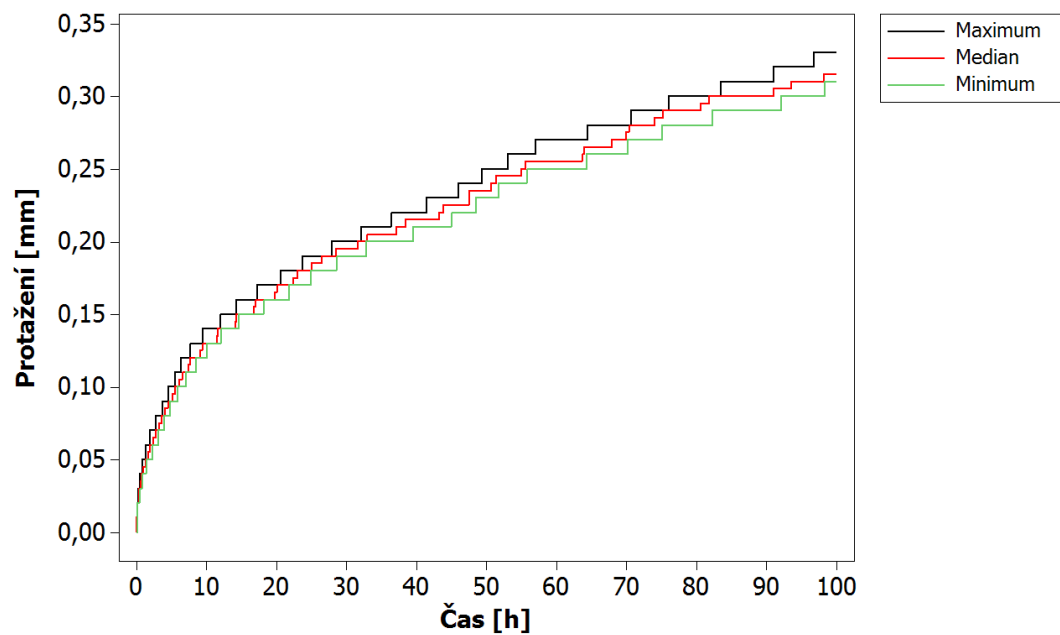
Obr. 45. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 66 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 99 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 99 kGy byla maximální hodnota deformace 0,33 mm, minimální hodnota 0,31 mm a hodnota mediánu 0,315 mm.



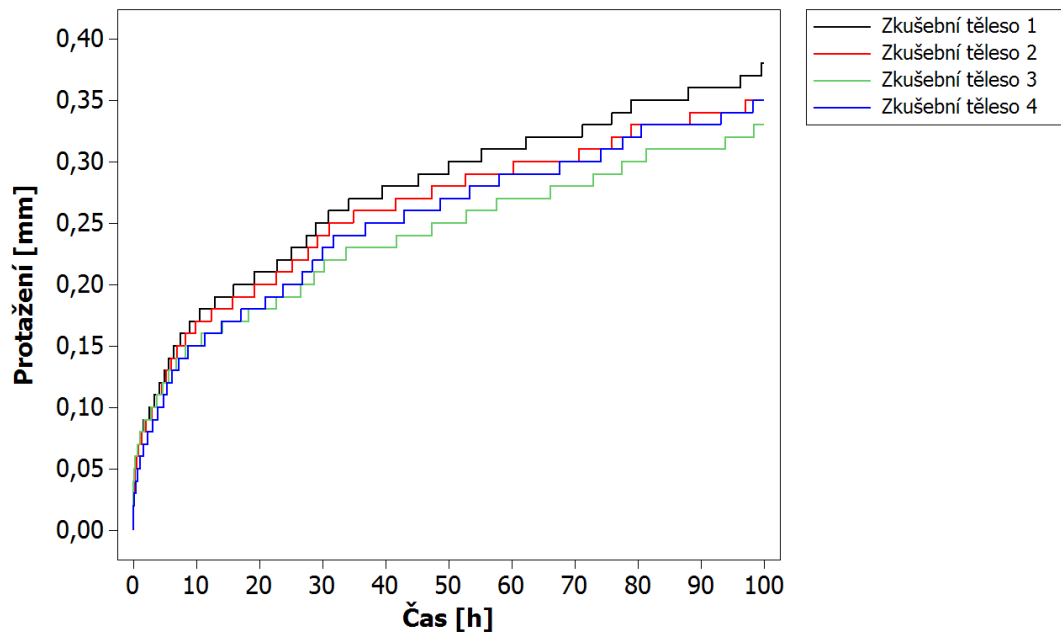
Obr. 46. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 99 kGy



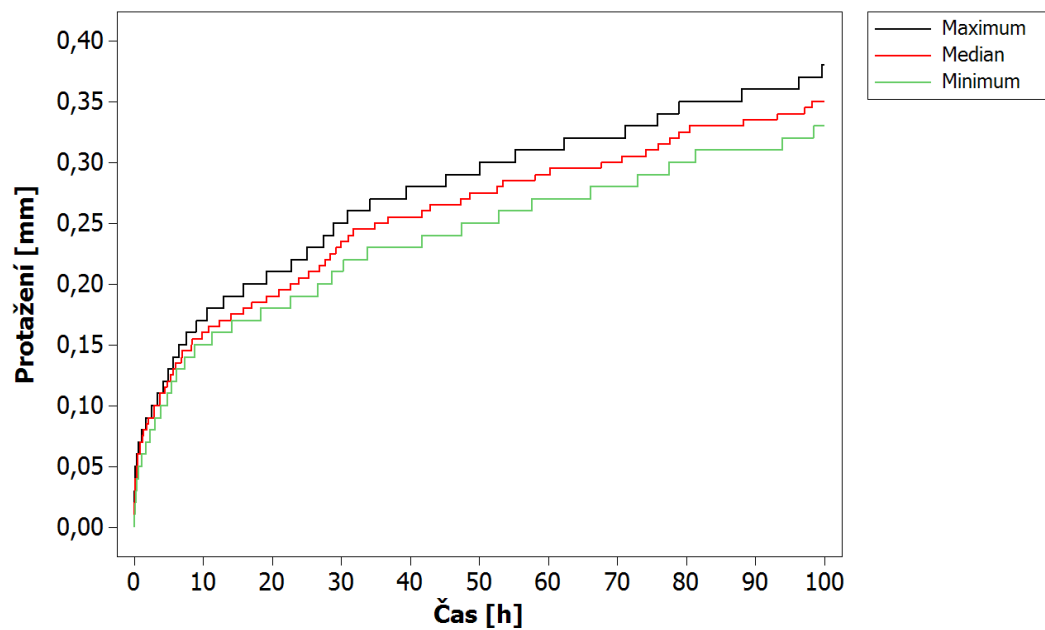
Obr. 47. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 99 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 132 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 132 kGy byla maximální hodnota deformace 0,38 mm, minimální hodnota 0,33 mm a hodnota mediánu 0,35 mm.



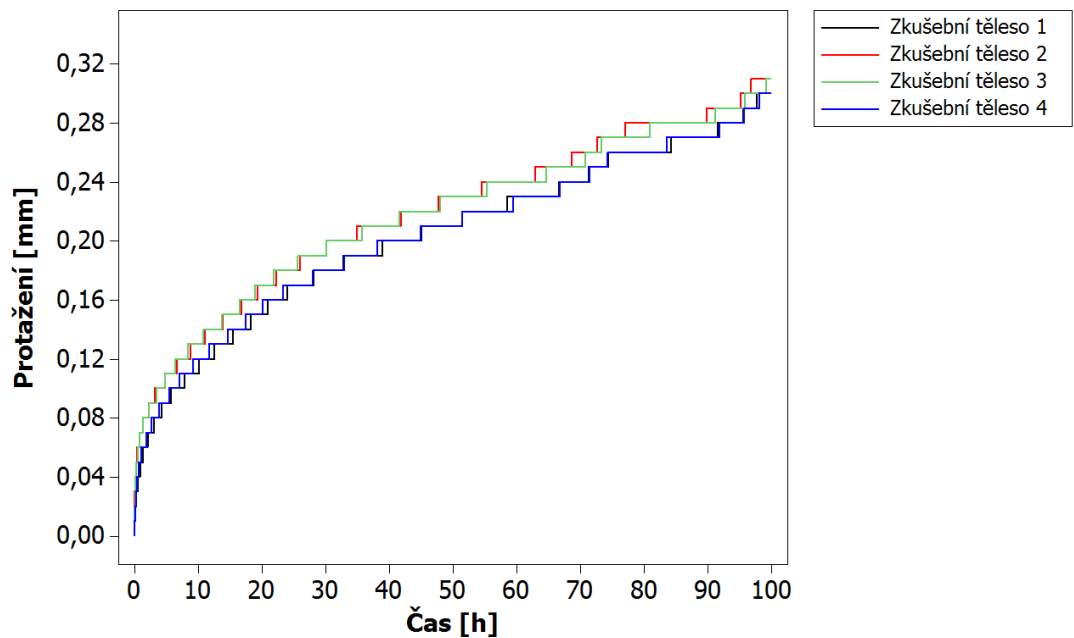
Obr. 48. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 132 kGy



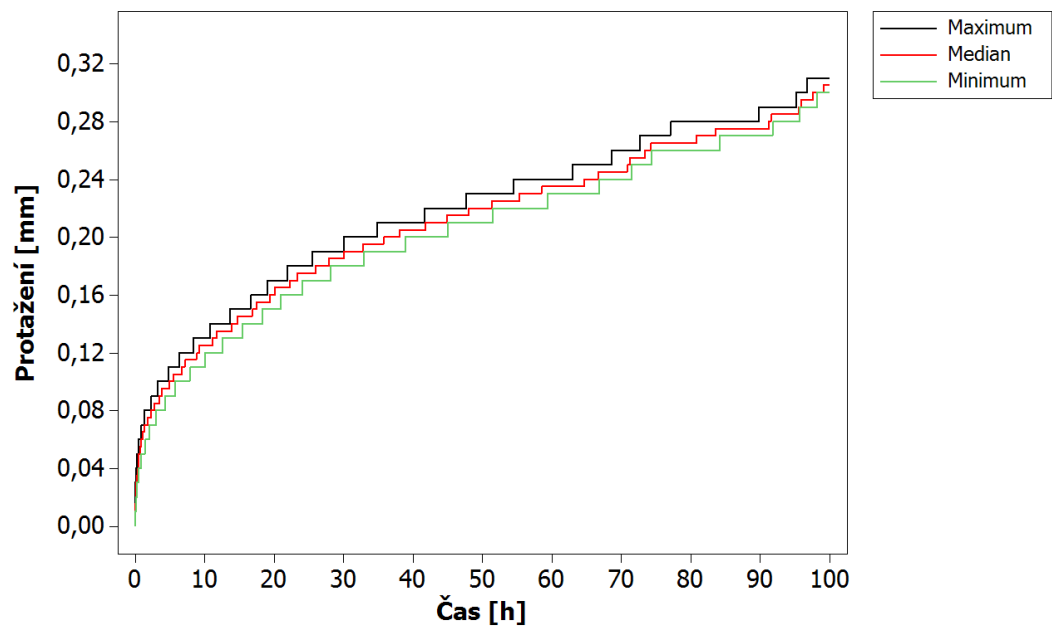
Obr. 49. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 132 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 165 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 165 kGy byla maximální hodnota deformace 0,31 mm, minimální hodnota 0,30 mm a hodnota mediánu 0,305 mm.



Obr. 50. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 165 kGy

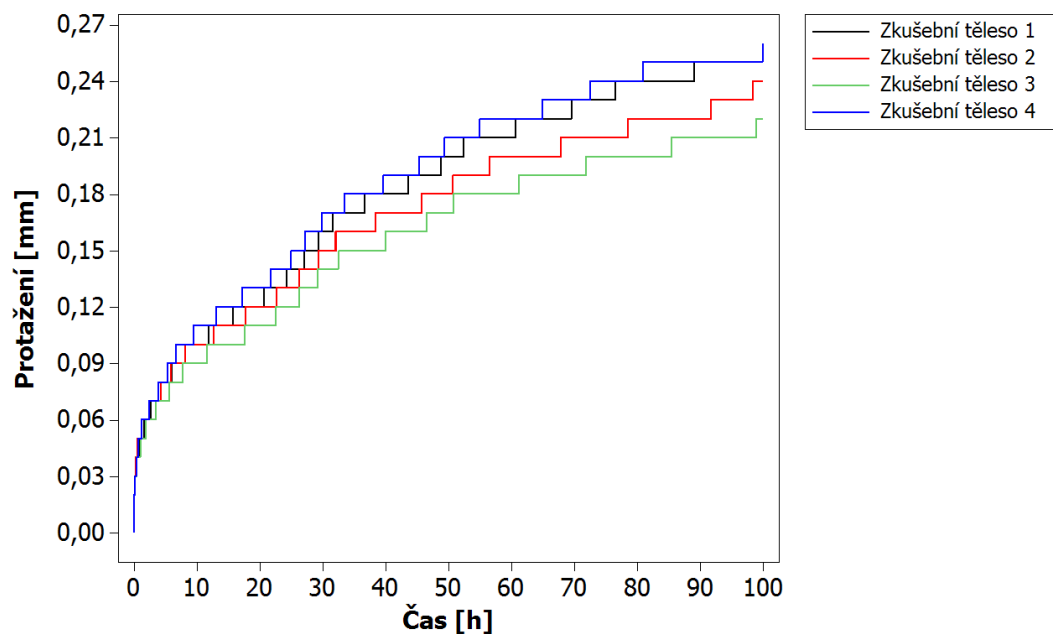


Obr. 51. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 165 kGy – statistické vyhodnocení

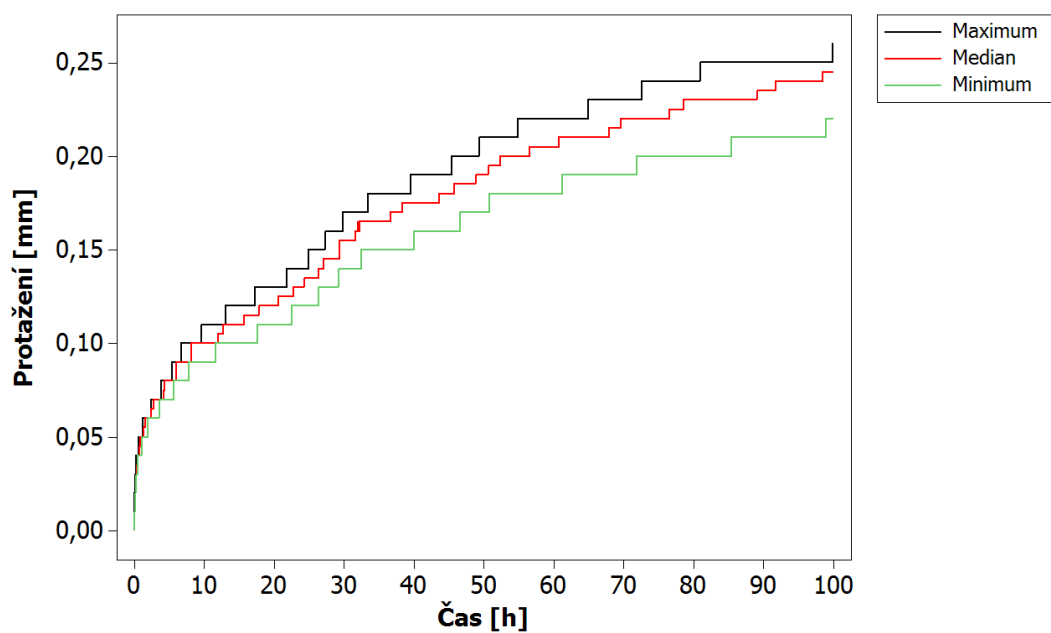
10.2.4 Creepové zkoušky ozářeného PA6

- Ozáření dávkou 66 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 66 kGy byla maximální hodnota deformace 0,26 mm, minimální hodnota 0,22 mm a hodnota mediánu 0,245 mm.



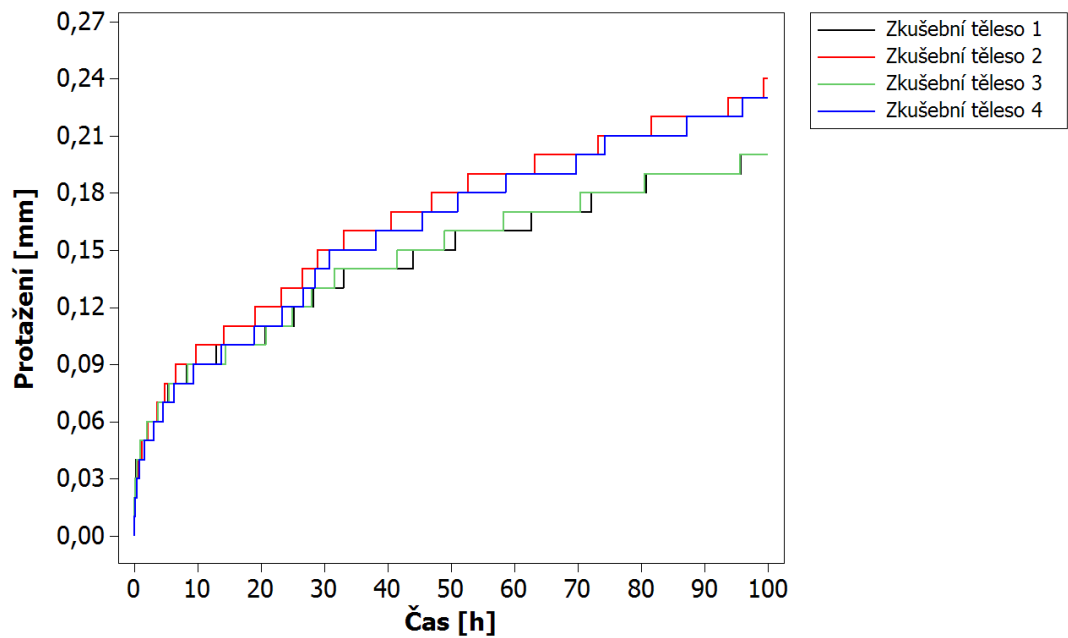
Obr. 52. Creepová zkouška PA6 ozářeného 66 kGy



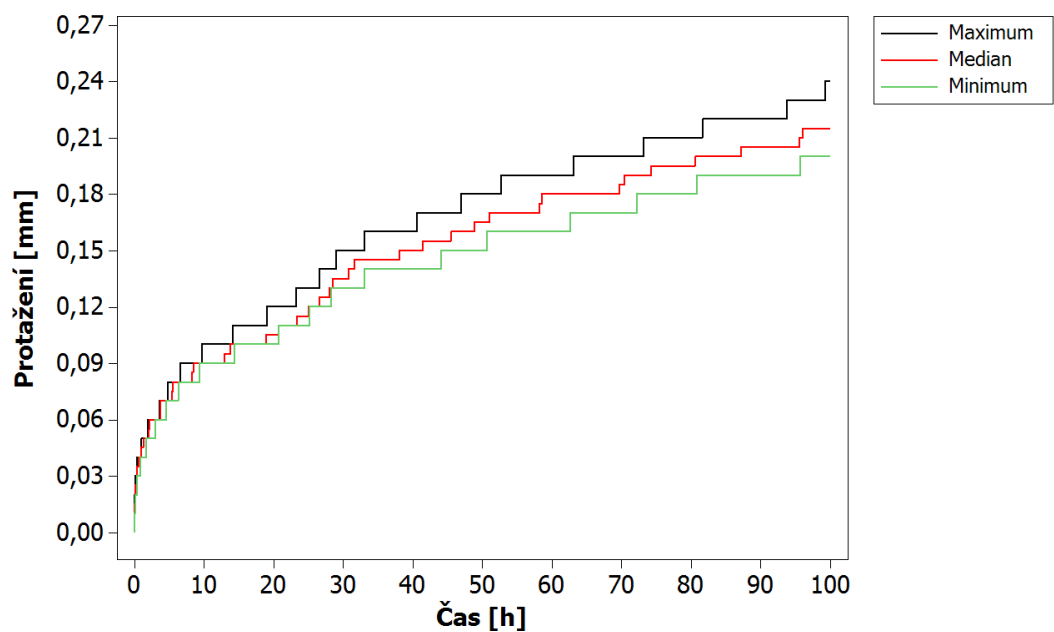
Obr. 53. Creepová zkouška PA6 ozářeného 66 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 99 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 99 kGy byla maximální hodnota deformace 0,24 mm, minimální hodnota 0,20 mm a hodnota mediánu 0,215 mm.



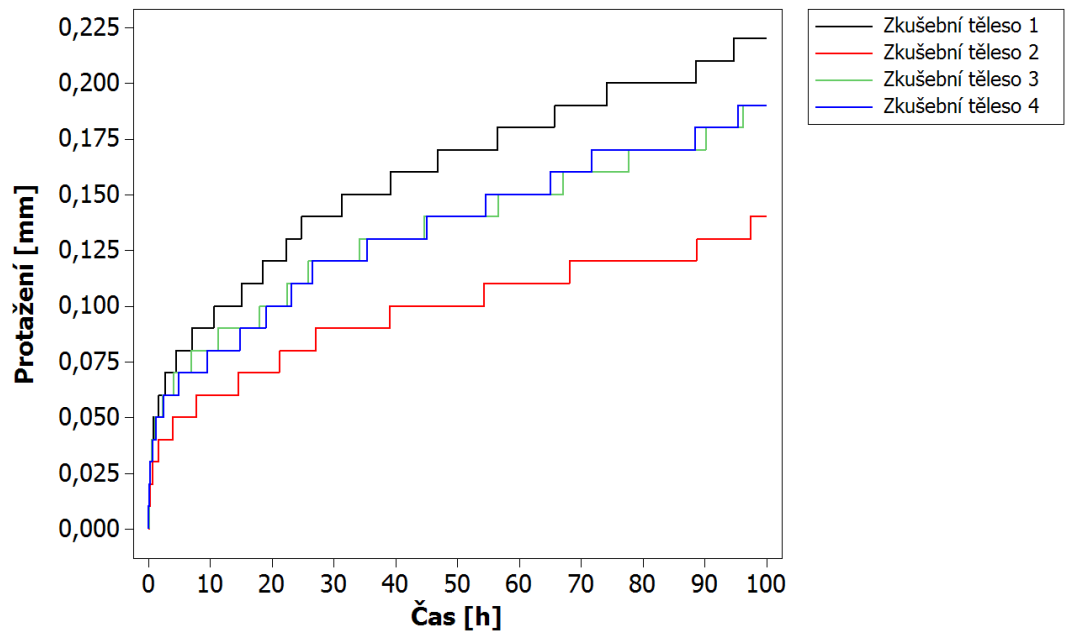
Obr. 54. Creepová zkouška PA6 ozářeného 99 kGy



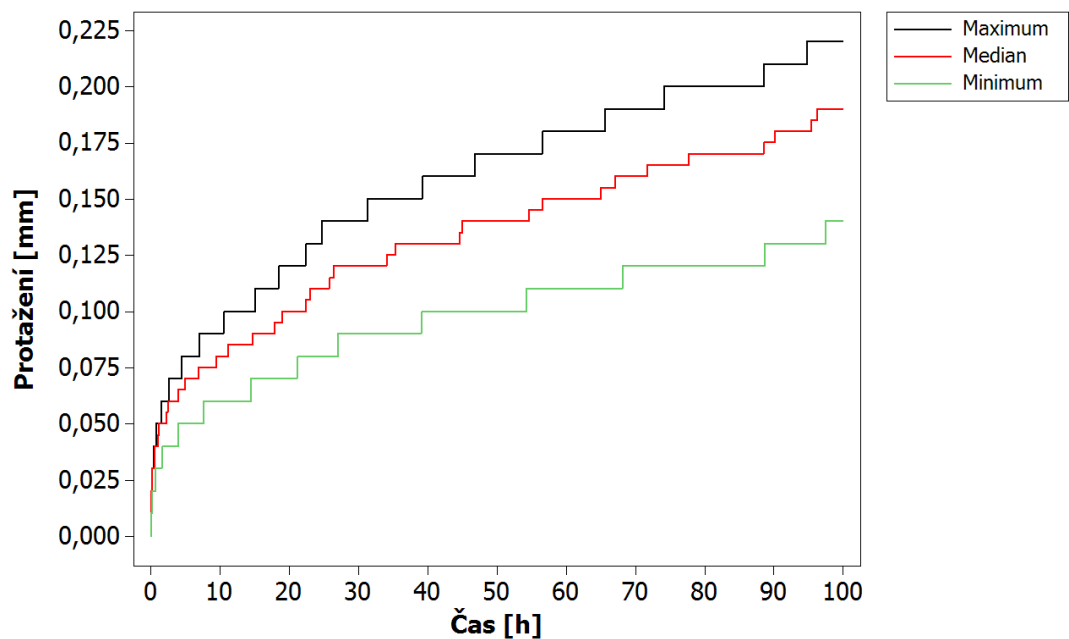
Obr. 55. Creepová zkouška PA6 ozářeného 99 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 132 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 132 kGy byla maximální hodnota deformace 0,22 mm, minimální hodnota 0,14 mm a hodnota mediánu 0,19 mm.



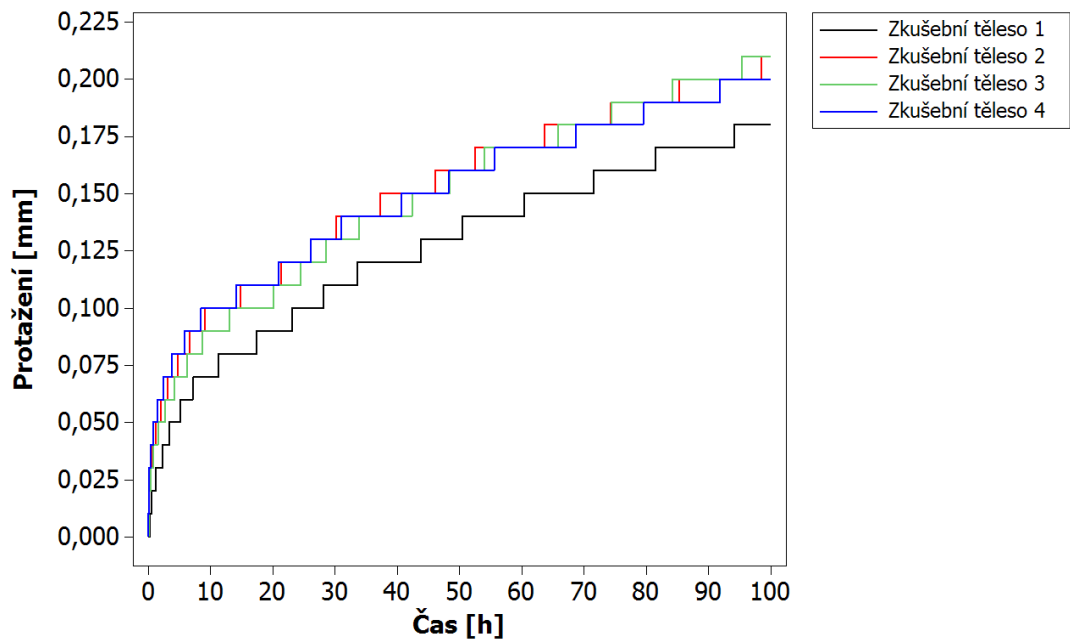
Obr. 56. Creepová zkouška PA6 ozářeného 132 kGy



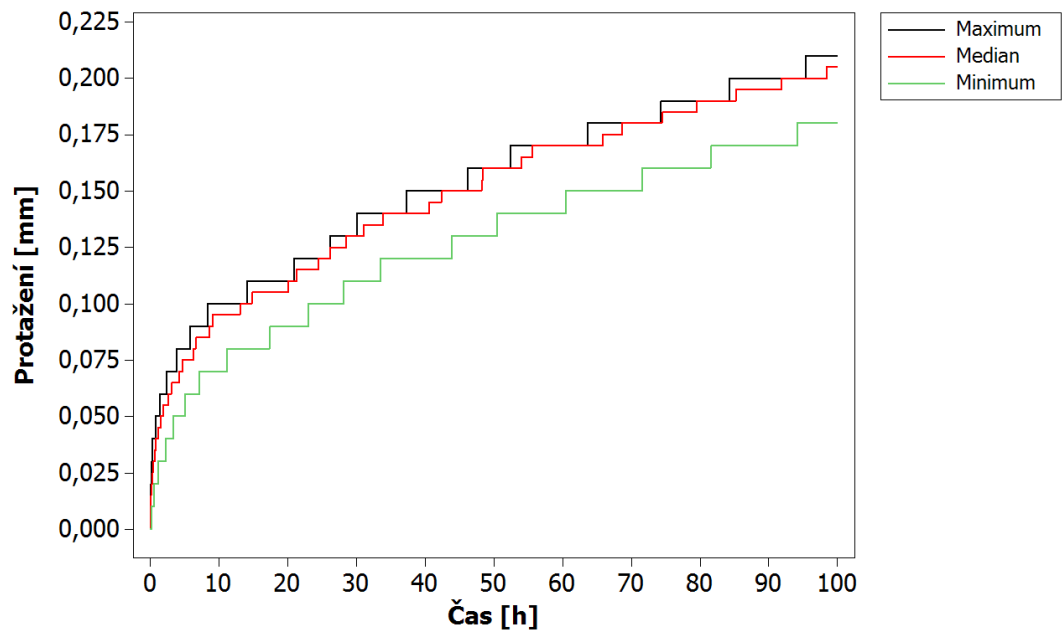
Obr. 57. Creepová zkouška PA6 ozářeného 132 kGy – statistické vyhodnocení

- Ozáření dávkou 165 kGy

Na konci testu pro tento materiál ozářený dávkou 165 kGy byla maximální hodnota deformace 0,21 mm, minimální hodnota 0,18 mm a hodnota mediánu 0,205 mm.



Obr. 58. Creepová zkouška PA6 ozářeného 165 kGy



Obr. 59. Creepová zkouška PA6 ozářeného 165 kGy – statistické vyhodnocení

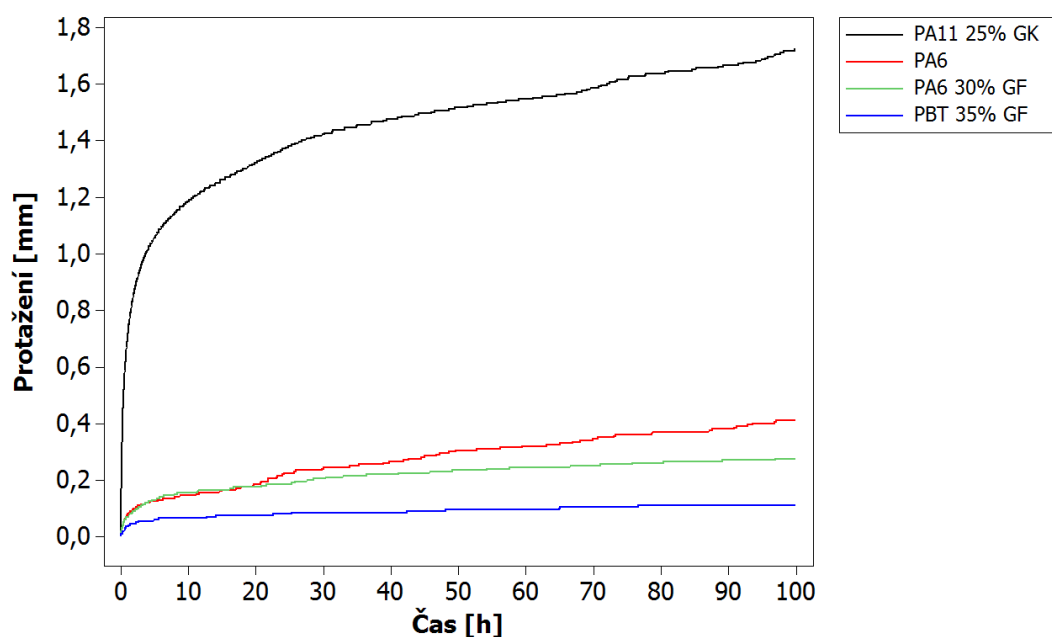
10.2.5 Shrnutí výsledků

- **Srovnání creepových zkoušek neozářených materiálů**

Z obr. 60. je patrné jak se neozářené materiály deformaovali (tekly), creepové křivky jednotlivých materiálů představují získané hodnoty mediánu.

Vůbec nejmenší deformace bylo dosaženo u materiálu PBT 35% GF, který přitom byl o polovinu méně zatížen oproti materiálu PA6 30% GF. Je to dáno tím, že polyamidy jsou ke creepu náchylnější a také přítomností velkého množství skelných vláken v polybutylentereftalátu, které jsou vůči creepu takřka zcela odolné.

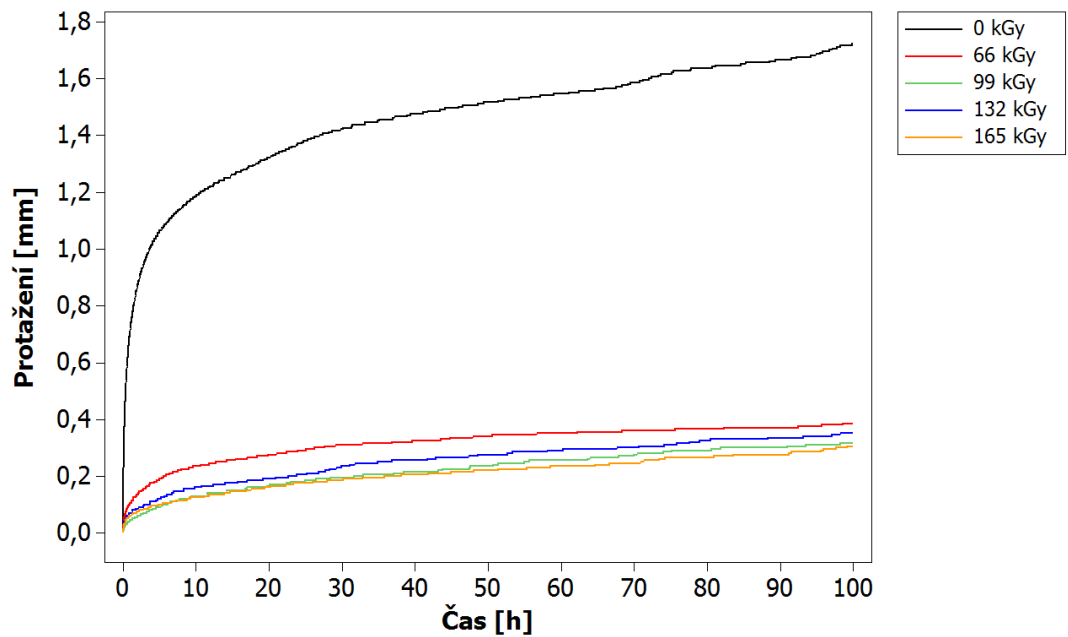
Výrazně se od konstrukčních materiálů odlišuje PA11 25% GK, u kterého bylo ve sledovaném čase dosaženo největší deformace. Z tohoto důvodu byl tento materiál spolu s polyamidem PA6 vybrán pro ozáření a následné creepové testy.



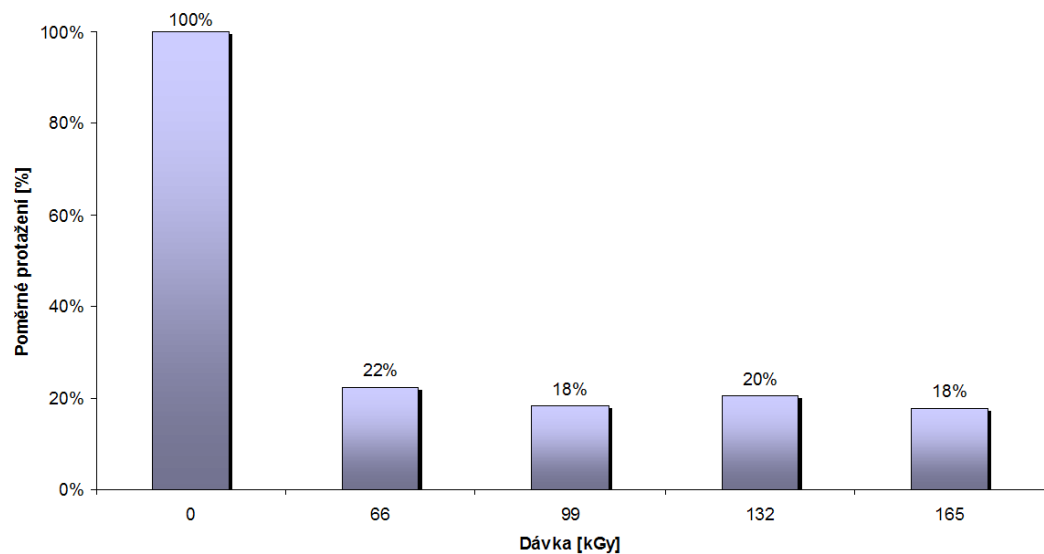
Obr. 60. Srovnání creepových zkoušek neozářených materiálů

- Srovnání creepových zkoušek PA11 25% GK

Srovnáním výsledků pro polyamid PA11 25% GK je jasně vidět jak velký vliv na jeho creepové chování má ionizační záření. Pro neozářený materiál byla naměřena hodnota deformace 1,72 mm, kdežto po ozáření dávkou 165 kGy byla deformace snížena až na 0,305 mm. Vyjádřením poměrného prodloužení je z obr. 62. vidět, že se odolnost vůči creepu zvětšila až o 82%, přičemž ani tak nezáleží na dávce záření.



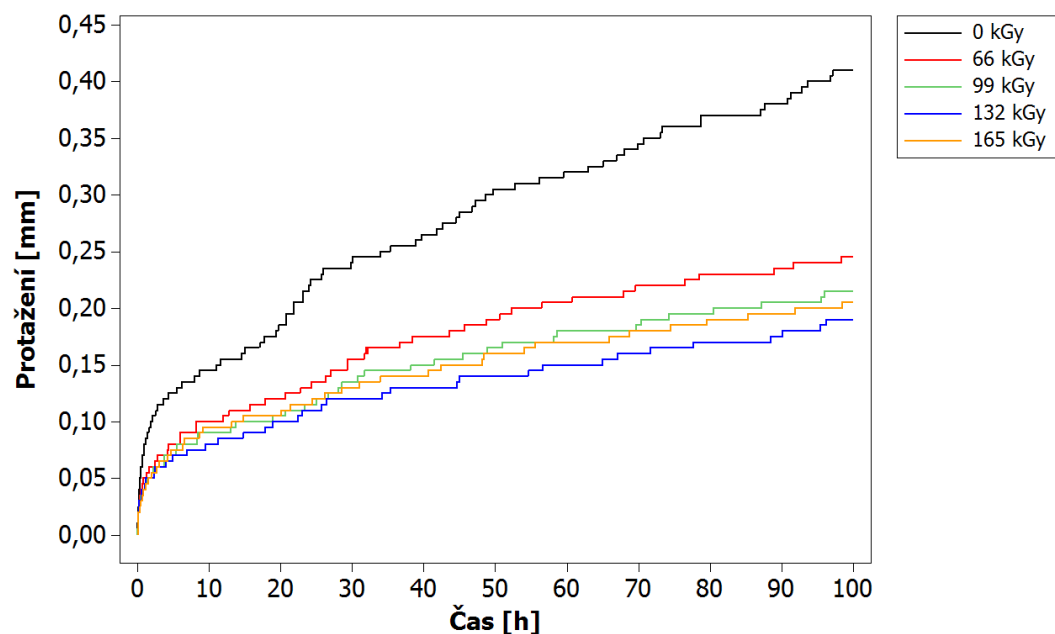
Obr. 61. Srovnání creepových zkoušek PA11 25% GK



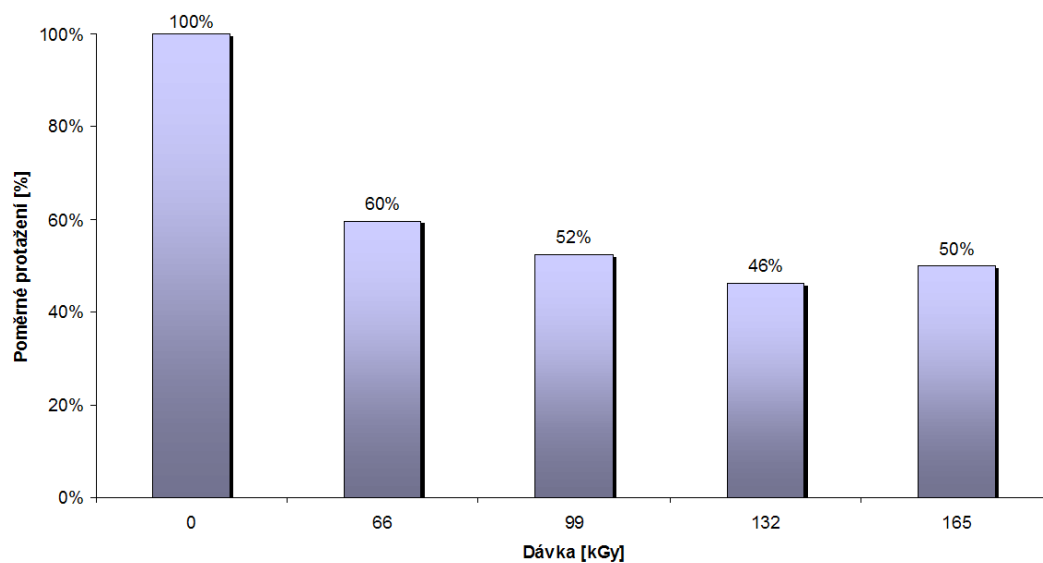
Obr. 62. Optimální dávka záření pro PA11 25% GK

- Srovnání creepových zkoušek PA6

U tohoto typu materiálu nedošlo až tak velikému snížení creepu jako u předchozího materiálu, přesto vliv záření je značný. Z původní hodnoty deformace 0,41 mm neozářeného PA6 byla tato ozářením dávkou 132 kGy snížena ve sledovaném čase na hodnotu 0,19 mm. Názorně to ukazuje obr. 64., kde poměrné protažení činilo pouze 46% původní hodnoty.



Obr. 63. Srovnání creepových zkoušek PA6



Obr. 64. Optimální dávka záření pro PA11 25% GK

ZÁVĚR

Diplomová práce hodnotí míru vlivu radiačního sít'ování na creepové chování polymerů. Za tímto účelem bylo navrženo a realizováno zkušební zařízení pro creepové zkoušky v tahu, na kterém byla provedena série creepových testů pro vybrané polymerní materiály.

Navržené zkušební zařízení umožňuje měřit deformaci vlivem creepu u čtyřech zkušebních těles najednou, což je u časově náročných creepových zkoušek velmi užtečné. Lze také volit zatížení v rozsahu od 0,5 kg do 100 kg, tudíž může být zkoumáno creepové chování jak standardních, tak i konstrukčních polymerů. Další výhodou tohoto zařízení je automatické odečítání a ukládání hodnot deformace. Nedostatek lze najít v nepříliš přesném měření deformace polymerních materiálů, ke kterému by měla být použita měřicí zařízení o tisícinové přesnosti. Dále také mohly vzniknout nepřesnosti vlivem výkyvu pákového mechanismu nebo skutečností, že k odečítání deformace nebylo přesně v ose zkušebního tělesa, ale měřicí hrot byl umístěn na ploše upínací čelisti. I přes tyto nedostatky, kterým by se v dalších pracích mělo vyhnout, lze výsledky měření považovat za velmi přesné.

Na zkonstruovaném zkušebním zařízení byly nejdříve provedeny creepové zkoušky těchto materiálů: PA11 25% GK, PA6, PA6 30% GF a PBT 35% GF. Doba trvání creepového testu byla 100 hodin a k odečítání hodnoty deformace docházelo každých 60 sekund.

Nejmenšího protažení zkušebního tělesa bylo dosaženo u materiálu PBT 35% GF, který byl zatížen napětím 25 MPa. Hodnota deformace zde dosáhla pouze 0,11 mm (hodnota mediánu). Podobně tomu bylo u materiálu PA6 30% GF zatíženého napětím 53,3 MPa, kde bylo dosaženo hodnoty deformace 0,275 mm. Pro velmi malé deformace těchto materiálů, byl vliv radiačního sít'ování na creepové chování zkoumán dále jen u polyamidů PA11 25% GK a PA6.

Značného vlivu ozáření na creepové chování se dosáhlo u materiálu PA6. U tohoto materiálu zatíženého napětím 18,33 MPa došlo ke snížení hodnoty deformace z 0,41 mm pro neozářený až na hodnotu 0,19 mm pro PA6 ozářený dávkou 132 kGy. Tedy protažení bylo sníženo na 46 % původní hodnoty ve sledované době.

Vůbec největší vliv ozáření byl zaznamenán u materiálu PA11 25% GK. Tento materiál byl zatížen 15 MPa a neozářený byl protažen při creepovém testu o 1,72 mm. Po ozáření

dávkou 165 kGy bylo protažení vlivem creepu ve sledované době sníženo až na hodnotu 0,305 mm, tj. zlepšení odolnosti vůči creepu o 82 %.

Zajímavé je i porovnání výsledků creepových testů s krátkodobými zkouškami pevnosti v tahu. Dříve vypracovaná diplomová práce zabývající se zkouškami pevnosti v tahu radiačně síťovaných polymerů prezentovala následující výsledky, které ve srovnání s výsledky creepových testů vypadají takto:

- Pro materiál PA6 byla optimální dávka záření 165 kGy a došlo ke zlepšení pevnosti v tahu asi o 30%. Zatímco u creepových zkoušek byla vyhodnocena jako optimální dávka záření 132 kGy a došlo ke zvýšení odolnosti vůči creepu asi o 64%.
- Pro materiál PA11 25% GK byla optimální dávka záření 66 kGy a došlo ke zlepšení pevnosti v tahu pouze o 1 – 3 %. Kdežto u creepových zkoušek byla vyhodnocena jako optimální dávka záření 165 kGy a bylo dosaženo zlepšení odolnosti vůči creepu až o 82%.

Z těchto výsledků je jasně patrné, že ke zlepšení vlastností vlivem radiačního síťování nedochází ve všech vlastnostech materiálu stejně, ale vždy záleží na konkrétním použití výrobku a jeho způsobu namáhání, od čehož se odvíjí i optimální dávka záření pro daný materiál. Diplomové práce prokazuje značný vliv radiačního síťování na výsledné creepové chování polymerů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2 vyd.; VSCHT: Praha, 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6
- [2] LENFELD, P. *Technologie II : Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [cit. 2009-12-13]. Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm>
- [3] MEISSNER, B.; ZILVAR, V. *Fyzika polymerů - Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, 1 vyd.; SNTL a Alfa: Brno, 1987. 308 s. ISBN není
- [4] *Plasty* [online]. [cit. 2011-01-19]. Dostupný z WWW: <<http://ateam.zcu.cz/download/plasty.pdf>>
- [5] SLAVÍK, M. a kol. *Chemie pro fakultu strojní TUL* [online]. 2010 [cit. 2010-12-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.kch.tul.cz/>>
- [6] MARTINOVÁ, L. *Chemické reakce polymerů* [online]. 2007 [cit. 2010-12-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.ft.vslib.cz/>>
- [7] ŠVEC, J. *Radioaktivita a ionizující záření*, [online]. 2005 [cit. 2010-12-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.ft.vslib.cz/>>
- [8] ULLMANN, V. *Jaderná a radiační fyzika*, [online]. [cit. 2010-12-25]. Dostupný z WWW: <<http://astronuklfyzika.sweb.cz/JadRadFyzika6.htm>>
- [9] REICHL, J.; VŠETIČKA M. *Encyklopedie fyziky*, [online]. 2011 [cit. 2010-12-26]. Dostupný z WWW: <<http://fyzika.jreichl.com/index.php>>
- [10] *Detekce ionizujícího záření*, [online]. [cit. 2010-12-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.radioaktivita.cz/>>
- [11] *Radiační síťování plastů*. BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG, 40 s.
- [12] BGS: *Beta-Gama-Service*, [online]. [cit. 2011-01-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.bgs.eu/>>
- [13] *Deformační chování polymerních látek*, [online]. [cit. 2011-01-07]. Dostupný z WWW: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_01.pdf>

- [14] *Viskoelasticita*, [online]. [cit. 2011-01-08]. Dostupný z WWW:
<<http://www.matmodel.cz/content/files/studijni-podklady/Viskoelasticita.pdf>>
- [15] *Křípové chování plastů*, [online]. [cit. 2011-01-10]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/projekty/frvs2660/poster2.pdf>>
- [16] *Creep a lom při creepu*, [online]. [cit. 2011-01-10]. Dostupný z WWW:
<<http://ime.fme.vutbr.cz/vyukals.html>>
- [17] SCHÄTZ, M.; VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*, 2 vyd.; VSCHT: Praha, 1988. 264 s. ISBN není
- [18] JANDÍK, L. *Creepové zkoušky radiačně síťovaných polymerů*. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2010.
- [19] LAMBOROVÁ, R. *Recyklace ozářených polymerů*. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2009.
- [20] MARÁK, M. *Experimentální studium krátkodobého tečení polypropylenu při ohybu*. Diplomová práce, UTB ve Zlíně, 2010.
- [21] *Radioaktivita a ionizující záření*, [online]. [cit. 2011-01-18]. Dostupný z WWW:
<<http://www.surao.cz/cze/Informacni-koutek/Dokumenty-ke-stazeni/Brozury>>
- [22] ČSN EN ISO 899-1. *Plasty - Stanovení křípového chování - Část 1: Kříp v tahu*. Praha: Český normalizační institut, 2004. 20 s.
- [23] *Plastixportal*, [online]. [cit. 2011-01-22]. Dostupný z WWW:
<http://www.plastixportal.co.za/css_pages/solvay_polymers.html>
- [24] BETTEN, J. *Creep Mechanics*, Berlin, 2008. 81 s. ISBN 978-3-540-85050-2
- [25] *Arburg*, [online]. [cit. 2011-04-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.arburg.com/com/COM/de/index.jsp>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

n	polymerační stupeň
T	Teplota
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
POM	Polyoxomethylén
PMMA	Polymethylmetakrylát
PU	Polyuretan
EP	Epoxidová pryskyřice
UP	Polyesterová pryskyřice
PSU	Polysulfon
PPS	Polyfenylénsulfid
PTFE	Tetrafluoretylén
PI	Polyimid
PBT	Polybutylentereftalát
TPE	Termoplastický elastomer
De	Debořino číslo
λ	Relaxační čas
θ	Doba pozorování
τ	Smykové napětí
η	Smyková viskozita

$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
G	Smykový modul pružnosti
γ	Smyková deformace
t	Čas
l	Délka
ε	Poměrné prodloužení (normálová deformace)
E	Modul pružnosti
σ	Normálové napětí
F	Síla
A	Průřez
$\dot{\varepsilon}$	Rychlost normálové deformace
y	Průhyb
GK	Skelné kuličky
GF	Skelné vlákna

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strukturní vzorec PE [19].....	13
Obr. 2. Lineární struktura [4].....	15
Obr. 3. Rozvětvená struktura [4]	15
Obr. 4. Zesíťovaná struktura.....	16
Obr. 5. Nadmolekulární struktura polymeru	16
Obr. 6. Dělení polymerů dle aplikace [23].....	17
Obr. 7. Zastoupení plastů v průmyslových odvětví.....	18
Obr. 8. Schéma vzniku sítě [3].....	20
Obr. 9. Záření alfa [21]	23
Obr. 10. Záření beta [21]	24
Obr. 11. Záření gama [21].....	24
Obr. 12. Intenzita ionizačních záření [21].....	25
Obr. 13. Princip radiačního síťování [11].....	28
Obr. 14. Síťování pomocí záření beta.....	29
Obr. 15. Síťování pomocí záření gama	30
Obr. 16. Radiačně síťovatelné polymery [12]	30
Obr. 17. Některé vlastnosti plastů v závislosti na dávce ozáření [11]	31
Obr. 18. Model ideální viskózní látky.....	34
Obr. 19. Model ideální elastické látky	34
Obr. 20. Kelvinův model.....	35
Obr. 21. Maxwellův model.....	36
Obr. 22. Princip creepové zkoušky v tahu [15].....	39
Obr. 23. Schéma zkušebního zařízení.....	40
Obr. 24. Obecná creepová křivka [15]	43
Obr. 25. Princip creepové zkoušky v ohybu při třibodovém zatížení [15].....	44
Obr. 26. Rozměry zkušebních těles	48
Obr. 27. Vstřikovací stroj ARBURG Allrounder 170 U a sušicí zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2 [25].....	51
Obr. 28. Zkušební tělesa připravená k ozáření.....	54
Obr. 29. Identifikátor před a po ozáření [18].....	54
Obr. 30. Dříve navržená konstrukce [18]	55

Obr. 31. Nová konstrukce zkušebního zařízení.....	56
Obr. 32. Upínací čelisti	57
Obr. 33. Sada závaží.....	57
Obr. 34. Stojan s úchylkoměrem a digitální úchylkoměr Mitutoyo	58
Obr. 35. Příklad stanovení velikosti závaží	59
Obr. 36. Creepová zkouška neozářeného PA11 25% GK.....	61
Obr. 37. Creepová zkouška neozářeného PA11 25% GK – statistické vyhodnocení.....	61
Obr. 38. Creepová zkouška neozářeného P6	62
Obr. 39. Creepová zkouška neozářeného PA6 – statistické vyhodnocení.....	62
Obr. 40. Creepová zkouška neozářeného P6 30% GF	63
Obr. 41. Creepová zkouška neozářeného PA6 – statistické vyhodnocení.....	63
Obr. 42. Creepová zkouška neozářeného PBT 35% GF	64
Obr. 43. Creepová zkouška neozářeného PBT 35% GF – statistické vyhodnocení.....	64
Obr. 44. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 66 kGy	65
Obr. 45. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 66 kGy – statistické vyhodnocení	65
Obr. 46. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 99 kGy.....	66
Obr. 47. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 99 kGy – statistické vyhodnocení	66
Obr. 48. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 132 kGy	67
Obr. 49. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 132 kGy – statistické vyhodnocení	67
Obr. 50. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 165 kGy	68
Obr. 51. Creepová zkouška PA11 25% GK ozářeného 165 kGy – statistické vyhodnocení	68
Obr. 52. Creepová zkouška PA6 ozářeného 66 kGy.....	69
Obr. 53. Creepová zkouška PA6 ozářeného 66 kGy – statistické vyhodnocení.....	69
Obr. 54. Creepová zkouška PA6 ozářeného 99 kGy.....	70
Obr. 55. Creepová zkouška PA6 ozářeného 99 kGy – statistické vyhodnocení.....	70
Obr. 56. Creepová zkouška PA6 ozářeného 132 kGy.....	71
Obr. 57. Creepová zkouška PA6 ozářeného 132 kGy – statistické vyhodnocení.....	71
Obr. 58. Creepová zkouška PA6 ozářeného 165 kGy.....	72

Obr. 59. Creepová zkouška PA6 ozářeného 165 kGy – statistické vyhodnocení	72
Obr. 60. Srovnání creepových zkoušek neozářených materiálů	73
Obr. 61. Srovnání creepových zkoušek PA11 25% GK	74
Obr. 62. Optimální dávka záření pro PA11 25% GK	74
Obr. 63. Srovnání creepových zkoušek PA6	75
Obr. 64. Optimální dávka záření pro PA11 25% GK	75

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vliv radiačního síťování na vlastnosti polymerů [11]	32
Tab. 2. Vlastnosti PA.....	49
Tab. 3. Vlastnosti PBT	50
Tab. 4. Technické parametry sušicího zařízení a vstřikovacího stroje.....	51
Tab. 5. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA11 25% GK.....	52
Tab. 6. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA6.....	52
Tab. 7. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PA6 30% GF.....	53
Tab. 8. Procesní podmínky při vstřikování materiálu PBT 35% GF	53
Tab. 9. Technické parametry digitálního úchylkoměru.....	58
Tab. 9. Podmínky při creepové zkoušce	60

SEZNAM PŘÍLOH

PI: CERTIFIKÁT 1/2

PII: CERTIFIKÁT ½

Ostatní přílohy jako je 3D model a výkresy zkušebního zařízení, naměřená data, materiálové listy apod. jsou k dispozici na přiloženém CD.

PŘÍLOHA P I: CERTIFIKÁT 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 : 09.03.2010
Page : 1 of 2

Certificate-no.: 30300545**BGS-order-no.: 303.00410.01****Your order.: Testbars...**

Article: irradiation of samples

Batch: PA6/66/11/12

Type of irradiation:

Energy [MeV]:

Min. dose [kGy]:

Irradiation date:

Electrons

10

33,00

08.03.2010

1 piece(s)

1 Box(es)

measured dose: 35,4 kGy

BGS-order-no.: 303.00410.02**Your order.: Testbars...**

Article: irradiation of samples

Batch: PA6/66/11/12 +PBT

Type of irradiation:

Energy [MeV]:

Min. dose [kGy]:

Irradiation date:

Electrons

10

66,00

08.03.2010

1 piece(s)

measured dose: 70,1 kGy

BGS-order-no.: 303.00410.03**Your order.: Testbars...**

Article: irradiation of samples

Batch: PA6/66/11/12 + PBT

Type of irradiation:

Energy [MeV]:

Min. dose [kGy]:

Irradiation date:

Electrons

10

99,00

08.03.2010

1 piece(s)

measured dose: 105,5 kGy

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



PŘÍLOHA P II: CERTIFIKÁT 2/2

Zertifikat

BGS

IDEEN PLUS ENERGIE

Certificate-no.: 30300545

Page : 2 of 2

BGS-order-no.: 303.00410.04**Your order.:** Testbars...

Batch: PA6/66/11/12 + PBT

1 piece(s)

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

132,00

Irradiation date:

08.03.2010

measured dose: 139,0 kGy

BGS-order-no.: 303.00410.05**Your order.:** Testbars...

Batch: PA6/66/11/12 + PBT

1 piece(s)

PE für Rotation

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

165,00

Irradiation date:

08.03.2010

measured dose: 173,2 kGy

BGS-order-no.: 303.00410.06**Your order.:** Testbars...

Batch: PA6/66/11/12

1 piece(s)

Article: irradiation of samples

Type of irradiation:

Electrons

Energy [MeV]:

10

Min. dose [kGy]:

198,00

Irradiation date:

08.03.2010

measured dose: 207,2 kGy

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