

Vlastnosti radiačně zesíťovaného polypropylenu

Bc. Lukáš Frýza

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Lukáš FRÝZA

Osobní číslo: T10371

Studijní program: N 3909 Procesní inženýrství

Studijní obor: Konstrukce technologických zařízení

Téma práce: Vlastnosti radiačně zesíťovaného polypropylenu

Zásady pro vypracování:

- 1 Zpracujte literární rešerši na dané téma**
- 2 Stanovte vliv radiačního síťování na polypropylen**
- 3 Stanovte strukturální změny polypropylenu**
- 4 Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti a porovnejte**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **13. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **18. května 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek 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 užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Hlavním cílem diplomové práce je studium vlivu radiačního síťování polypropylenu na jeho vlastnosti.

V teoretické části práce je popsána chemická a fyzikální struktura polymerů. Dále se práce zabývá síťováním polymerů a jeho vlivem na vlastnosti těchto materiálů a jeho zkoušením. Jako zkušební materiál byl zvolen radiačně zesíťovaný isotaktický polypropylen.

V praktické části diplomové práce jsou popsány zkoušky vlastností materiálu, které byly provedeny v laboratořích Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jejich vyhodnocení.

Klíčová slova: Radiační síťování polymerů, polypropylen, vlastnosti polypropylenu.

ABSTRACT

The main objective of this diploma thesis is the study of the effect of radiation crosslinking of polypropylene and on its properties.

The theoretical part of diploma thesis describes the chemical and physical structure of polymers. The thesis deals with the crosslinking of polymers and influence on the properties of these materials and their testing. As the test material was chosen isotactic polypropylene cross-linked by Beta irradiation.

The practical part of diploma thesis describes the testing of material properties, which were conducted in laboratories and their evaluation.

Keywords: Radiation crosslinking of polymers, polypropylene, polypropylene properties.

Chci poděkovat Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a obětavý přístup při vypracování této diplomové práce. Dále chci poděkovat doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D. za pomoc při měření mechanických vlastností polypropylenu a prof. Františku Rybníkářovi, Csc za cenné rady při vyhodnocování výsledků transmisní elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce v praktické části diplomové práce. Poděkování patří i mým rodičům, kteří mi umožnili studium na univerzitě. Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Motto: „Bez činu zůstává i ta nejkrásnější myšlenka bezcennou.“

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 CHEMICKÁ A FYZIKÁLNÍ STRUKTURA POLYMERŮ	13
1.1 KONSTITUCE MAKROMOLEKUL	13
1.2 KONFIGURACE MAKROMOLEKUL.....	14
1.3 KONFORMACE MAKROMOLEKUL	14
1.4 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYMERŮ	15
1.4.1 Stav amorfní	15
1.4.2 Stav krystalický	16
2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	18
2.1 CHEMICKÉ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	18
2.1.1 Způsoby výstavby sítí	19
2.1.2 Nahodilé síťování lineárních polymerů a využití výsledků měření obsahu solů.....	20
2.1.3 Bod gelace	20
2.1.4 Rozdělení příčných vazeb mezi gel a sol	20
2.1.5 Struktura ideální a reálné sítě.....	20
2.2 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	22
2.2.1 Radiační síťování vlivem beta záření.....	23
2.2.2 Radiační síťování vlivem gama záření.....	24
2.2.3 Vliv záření na vlastnosti polymerů	25
3 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ	26
3.1 ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ.....	27
3.1.1 Rentgenové záření	27
3.1.2 Záření alfa (α).....	28
3.1.3 Záření Beta (β)	29
3.1.4 Záření Gamma.....	30
4 POLYOLEFINY	31
4.1 POLYPROPYLEN	31
4.1.1 Historie PP	32
4.1.2 Průmyslová výroba PP	32
4.1.3 Stereochemická struktura PP.....	33
4.1.4 Průmyslové využití PP	34
4.1.5 Recyklace PP.....	35
5 TERMICKÁ ANALÝZA	36
5.1 DIFERENČNÍ SKENOVAČÍ KALORIMETRIE DSC	37
5.1.1 DSC s kompenzací příkonu.....	37
5.1.2 DSC s tepelným tokem.....	38
6 RTG DIFRAKCE	39

6.1	BRAGGOVA ROVNICE.....	39
6.2	ZDROJ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ	40
6.3	VYHODNOCOVÁNÍ RTG DIFRAKCE.....	40
7	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE TEM	41
7.1	HISTORIE TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE	41
7.2	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	41
7.3	ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ PRINCIPY TEM.....	42
7.3.1	Interakce elektronů s materiálem	42
7.3.2	Získávání difrakčních obrazců	43
7.3.3	Vznik kontrastu	43
8	ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	44
8.1	ZÁKLADNÍ MECHANICKÉ VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	44
8.1.1	Houževnatost materiálu.....	44
8.1.2	Tvrдость materiálu	44
8.1.3	Tuhost materiálu.....	44
8.1.4	Pevnost materiálu	44
8.2	ROZDĚLENÍ ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	45
8.2.1	Mechanické zkoušky statické.....	45
8.2.2	Mechanické zkoušky dynamické	45
8.2.3	Mechanické zkoušky únavové	45
8.3	TAHOVÁ ZKOUŠKA	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
9	STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	48
10	ZKUŠEBNÍ MATERIÁL	49
11	MĚRNÉ JEDNOTKY TECHNIKY OZAŘOVÁNÍ	50
12	ZKOUŠKA ZESÍŤOVÁNÍ MATERIÁLU BOTNÁNÍM V ROZPOUŠTĚDLE	51
12.1	BOTNÁNÍ POLYMERŮ	51
12.2	ROZPOUŠTĚDLO.....	51
12.3	PRŮBĚH ZKOUŠKY	52
12.4	VYHODNOCENÍ ZKOUŠKY	53
13	STANOVENÍ KRYSTALICKÉHO PODÍLU RADIAČNĚ ZESÍŤOVANÉHO POLYPROPYLENU Z HUSTOTNÍCH MĚŘENÍ	54
13.1	PRŮBĚH EXPERIMENTU	54
13.2	VÝSLEDKY EXPERIMENTU	55
13.3	VYHODNOCENÍ ZKOUŠKY	56
14	RTG DIFRAKCE	57
14.1	PRŮBĚH EXPERIMENTU	57
14.2	VÝSLEDKY EXPERIMENTU	58
14.3	VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU	59
15	ZKOUMÁNÍ STRUKTURY POMOCÍ TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE	60

15.1	PRŮBĚH EXPERIMENTU	60
15.2	VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU	61
15.2.1	Polypropylen neozářený, zvětšeno 1000x	61
15.2.2	Polypropylen ozářen dávkou 30 kGy, zvětšeno 1000x	62
15.2.3	Polypropylen ozářen dávkou 60 kGy, zvětšeno 1000x	63
15.2.4	Polypropylen ozářen dávkou 90 kGy, zvětšeno 1000x	64
16	DSC	65
16.1	PRŮBĚH EXPERIMENTU	65
16.1.1	Podmínky experimentu a jeho průběh	65
16.2	VÝSLEDKY EXPERIMENTU	65
16.3	VYHODNOCENÍ EXPERIMENTU	67
17	MECHANICKÁ ZKOUŠKA MATERIÁLU TAHEM	72
17.1	PRŮBĚH MECHANICKÉ TAHOVÉ ZKOUŠKY	72
17.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	73
17.3	VYHODNOCENÍ MECHANICKÉ TAHOVÉ ZKOUŠKY	74
18	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	76
	ZÁVĚR	77
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	79
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	82
	SEZNAM OBRÁZKŮ	84
	SEZNAM TABULEK A GRAFŮ	85
	SEZNAM PŘÍLOH	86

ÚVOD

Věda a výzkum se neustále vyvíjí. Bez některých přístrojů a vynálezů dnešní doby si lze život představit jen stěží. Lidé mezi sebou bezdrátově komunikují, posílají do vesmíru průzkumné družice a sondy, dopravují se z místa na místo za pomoci stále modernějších dopravních prostředků. Díky pokrokům v lékařství umíme vyléčit nemoci a choroby, které dříve znamenaly jistou smrt. Dokázali byste bez těchto vymožeností žít? Naše nároky neustále rostou a s nimi i požadavky na kvalitu výrobků a materiálů, ze kterých jsou vyrobeny.

Mezi těmito materiály hrají stále větší roli polymerní materiály. Ty jsou významné pro celou řadu průmyslových odvětví. Používají se jako obalový materiál, konstrukční prvky ve strojírenském průmyslu, dále ve stavebnictví, lékařství a textilním průmyslu. Nejširší uplatnění nachází polymerní materiály zejména v automobilovém a dopravním průmyslu. Díky svým mechanickým, tepelným a chemickým vlastnostem nahrazují jiné doposud používané materiály jako dřevo nebo kovy a jejich slitiny. Obrovskou výhodou polymerů je jejich dobrá zpracovatelnost a cenová dostupnost. Za pomoci technologií jako je vstřikování plastů, vytlačování, lisování nebo máčení lze dosáhnout velmi složitých a členitých tvarů a povrchů. Vlastnosti polymerů lze zlepšovat už při jejich zpracování. Existuje celé řada přísad, plniv a jiných látek, které mají příznivý vliv na jejich vlastnosti. Dále lze tyto vlastnosti upravovat odstraněním vody nebo jiných nežádoucích látek. Mezi nejmodernější technologie pro zlepšování vlastností těchto látek patří ozařování ionizačním zářením, nazývané radiační síťování. Radiačně síťované materiály vykazují lepší mechanické, chemické i fyzikální vlastnosti než původní materiál. Proces radiačního síťování probíhá na již hotových výrobcích, bez jejich tepelného nebo mechanického zatížení. Pozitivní je i ekonomický pohled na věc, kdy lze namísto použití drahých materiálů použít cenově dostupnějších materiálů, u kterých lze díky radiačnímu síťování dosáhnout podobných vlastností.

Hlavním úkolem této diplomové práce je zjistit vliv radiačního síťování isotaktického polypropylenu na jeho strukturu a vlastnosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHEMICKÁ A FYZIKÁLNÍ STRUKTURA POLYMERŮ

Mezi hlavní výhody polymerních materiálů patří zejména jejich mechanické, elektrické a optické vlastnosti. Dále jejich odolnost proti agresivnímu prostředí, odolnost proti povětrnostnímu stárnutí a mnoho dalších vlastností. Všechny tyto vlastnosti jsou určeny jejich fyzikální a chemickou strukturou. [13] Chemická struktura polymeru je ovlivněna konstitucí, konfigurací a konformací makromolekul. Chemická struktura předurčuje možnosti vzájemného uspořádání. [22]

1.1 Konstituce makromolekul

Spojováním molekul dvojfunkčního monomeru v polyreakci vzniká nejjednodušší typ makromolekul – makromolekuly lineární. [9] Lineární jsou makromolekuly v tom smyslu, že každá monomerní jednotka je v polymeru spojena pouze se dvěma sousedními jednotkami. Energeticky nejvýhodnější, a tudíž nejpravděpodobnější, je výskyt roztavených nebo rozpuštěných makromolekul ve tvaru statistického klubka. [22] Makromolekuly s postranními řetězci jsou označovány jako větvené. Vznikají polyreakcí troj nebo více funkčních monomerů. Někdy však mohou vznikat v důsledku vedlejších reakcí při polyreakci dvojfunkčního monomeru. Makromolekuly plně charakterizuje polymerizační stupeň, počet postranních řetězců a jejich délka. [13] S rostoucí délkou řetězce a počtem postranních řetězců ve větvených makromolekulách vzrůstá také pravděpodobnost jejich vzájemného spojení. Pokud se vzájemně všechny řetězce spojí v trojrozměrnou síť, vzniká zesíťovaný polymer. Ten je charakterizován hustotou sítě a délkou řetězců mezi místy zesíťování. [8]



Obr. 1 – Konstituce makromolekul

1.2 Konfigurace makromolekul

Konfigurace definuje vzájemné prostorové uspořádání atomů a substituentů v makromolekulách. Toto uspořádání je z chemického hlediska trvalé a nelze je změnit bez přerušení chemické vazby. [13] Příčinou prostorové izomerie je tetraedrické uspořádání substituentů na asymetrickém atomu uhlíku nebo také planární uspořádání substituentů na atomu uhlíku, ze kterého vychází dvojná vazba.

Změnou konfigurace makromolekul je možné dosáhnout různých izomerů. Při jejich přípravě však musíme vycházet z různých monomerů, protože ty izomerní nejsou. Složení a konfigurace monomeru určuje konfiguraci meru. U asymetrického monomeru může být vytvářen různý izomer, podle způsobu vestavění do řetězce. [9] Podobná situace může ještě nastat v případě dvojfunkčních monomerů (dienů), když vytváří řetězec jen s pomocí jedné dvojně vazby. [22]

1.3 Konformace makromolekul

Konformace makromolekuly odpovídá jednomu z možných okamžitých prostorových uspořádání atomů nebo skupin atomů, které se může měnit v důsledku rotace atomů kolem jednoduchých vazeb, při zachování valenčních úhlů. [13] V makromolekulách je velký počet vazeb, kolem nichž se může realizovat volná rotace atomů. Proto je uvnitř každé makromolekuly možná existence velkého počtu uspořádání řetězce, tedy konformací. Přejít z jednoho tvaru do jiného je v řadě případů relativně snadný. Takový řetězec je nazýván ohebným. Ohebnost makromolekuly se snižuje, pokud její hlavní řetězec obsahuje cyklické konstituční jednotky. Rotace kolem dvojnásobných vazeb není možná, ale v jejich sousedství je energetická bariéra rotace velmi nízká. Ve skutečnosti je volná rotace kolem jednoduchých vazeb v makromolekulách omezována různými interakcemi, přitažlivými a odpudivými mezimolekulárními silami. Z velkého počtu teoreticky možných konformačních izomerů jsou proto preferovány jen některé, a to ty, které jsou energeticky nejvýhodnější. Konformační izomery jsou v dynamické rovnováze. Nelze je izolovat, jde o identická chemická individua. [22]

1.4 Nadmolekulární struktura polymerů

Polymery v pevném stavu mohou mít velice rozmanitý vzhled i vlastnosti. [8] Mohou být průsvitné, mléčně zakalené nebo zcela transparentní, ohebné či křehké. Dále se polymery mohou vyznačovat vysokou pevností. Různé fyzikální vlastnosti polymerů úzce souvisí s nadmolekulární, neboli fyzikální strukturou polymeru. [13] Jedná se o vzájemné uspořádání makromolekul v polymeru. O možnostech uspořádání makromolekul rozhoduje jejich chemická struktura – konstituce a konfigurace. Vliv však mají i vnější podmínky působící na polymer. Obor, který studuje uspořádání makromolekul, jejich tvaru a velikosti, se nazývá morfologie polymerů. [9]

Řetězce některých polymerů se mohou nacházet ve zcela nahodilých konformacích, kdy nejsou schopny se vedle sebe pravidelně uspořádat v prostoru a nejsou schopny ani vytvořit pravidelnou strukturu. [23] Takové polymery nazýváme amorfními.

Polymery, které jsou schopny vytvářet pravidelné konformace, pravidelně se ukládají v prostoru a vytváří tak pravidelně uspořádané struktury, jsou nazývány krystalickými polymery. [7] Reálně však neexistuje čistý krystalický stav a polymer obsahuje i amorfní složku.

1.4.1 Stav amorfní

Pro tento stav jsou typické nahodilé konformace řetězců, které jsou z energetických důvodů svinuty do tvaru statistického klubka. [23] Rozměry tohoto klubka se mění s vnějšími podmínkami. Nejdůležitější podmínky jsou teplota, tlak a přítomnost nízkomolekulárních látek jako rozpouštědla nebo změkčovadla. Při vyšších teplotách, nad teplotou skelného přechodu v tavenině se mění rozměry a tvar klubka vlivem působením mechanického napětí či teploty. Klubka jednotlivých řetězců se navzájem prostupují. Jedná se o zapletení řetězců. To ovlivňuje vlastnosti materiálu jak v pevném stavu, tak i v tavenině. [22]

1.4.2 Stav krystalický

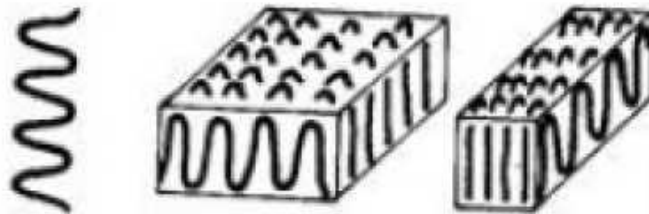
Látku označujeme jako krystalickou, pokud se její elementární strukturní jednotky opakují v pravidelných vzdálenostech ve třech prostorových směrech, které neleží ve stejné rovině. U polymerů vznikají oproti anorganickým krystalům podstatně složitější struktury. Příčinou tohoto jevu je složitost vazebných sil a existence vazeb působících v určitém směru. [23] Základním předpokladem pro krystalizaci polymeru je pravidelná, regulární struktura jeho makromolekul. Stereoregulární polymery mají mnohem větší šanci krystalizovat než polymery s iregulární strukturou. Objemné substituenty na polymerním řetězci, v prostoru nahodile uspořádané, krystalizaci zabraňují. [9] Druhým předpokladem, nezávislým na pravidelnosti řetězce, jsou dostatečně silné sekundární vazby, které působí mezi segmenty řetězců uložených v krystalické mřížce. [13] Sekundární vazby musí být dostatečně silné, aby převážily efekt tepelného pohybu segmentů, který směřuje k vyšší neuspořádanosti systému. Důležitou podmínkou krystalizace polymeru je i dostatečná ohebnost makromolekul, bez které si lze obtížně představit uložení jejich segmentů do definovaných poloh v krystalických oblastech. [23] Malé krystalické oblasti v polymeru se nazývají krystality. Jejich rozměry, řádově 10^2 Å, jsou podstatně menší než délka makromolekuly. V krystalitech jsou úseky různých makromolekul vzájemně vázány nevazebnými interakcemi, při zesíťování jde o spojení mezi makromolekulami prostřednictvím kovalentních vazeb. Na rozdíl od kovalentních vazeb však mohou být nevazebné interakce rozrušeny vlivem tepla a také vlivem vhodných rozpouštědel. Lepší představa o morfologii polymerů vznikla po objevu monokrystalů. Monokrystalové vznikají při krystalizaci z velmi zředěných roztoků a mají zpravidla tvar tenkých destiček, které se nazývají lamely. Ty mohou být pyramidálně prohnuté. Šířka monokrystalu se pohybuje řádově 10^5 Å, tloušťka je zhruba 100 Å. Bylo rentgenograficky zjištěno, že řetězce polymeru jsou uloženy kolmo na rovinu monokrystalu. Typická délka makromolekul je přitom řádově 10^3 Å. [22] Jediným možným způsobem uložení makromolekul je jejich skládání. Ohyb řetězce tvoří asi 5 až 6 atomů uhlíku, vzdálenost mezi ohyby se uvádí jako délka úseku řetězce s 50 až 60 atomy uhlíku. [13] Atomy, které jsou umístěny v ohybu, nemohou být součástí krystalové mřížky. To je jeden z hlavních důvodů, proč reálný polymer nemůže být stoprocentně krystalický.

Sférolity

Sférolity jsou kulovité, většinou vzájemně prostorově omezené mnohostěny vyrůstající ze středu radiálním směrem. Počet sférolitů a jejich výslednou velikost ovlivňuje rychlost ochlazení polymeru pod teplotu tání a teplota krystalizace. [22] Na základě podmínek krystalizace vzniká nemolekulární struktura s rozdílnou velikostí a množstvím sférolitu. Rychlým ochlazením vzniká struktura s velkým množstvím drobných sférolitů s menším stupněm krystalinity. Pomalým ochlazením rostou sférolity postupně až do doby, než nevyplní téměř celý objem materiálu. [23]

Lamely

Lamely jsou tenké destičky o tloušťce asi 10 nm. [13] Vznikají ohýbáním lineárních makromolekul o délce 500 až 2500 nm o 180°. Jedna makromolekula může zasahovat do více různých lamel. [22] Ke skládání dochází vlivem mezimolekulárních sil zcela samovolně. Tloušťka lamel je označována jako výška skladu a je obecně funkcí teploty, tlaku, doby krystalizace a střední molekulové hmotnosti polymeru.



Obr. 2 – Model lamely ze skládaných řetězců [1]

Polykrystaly

Polykrystal je pevná látka, která seskládá z mnoha monokrystalických bloků. Ty mohou být navzájem různě orientované. Polykrystaly se liší jak od neuspořádaných amorfních látek, tak od monokrystalů. [23] Některé lokální vlastnosti polykrystalů jsou shodné s monokrystalickými látkami. Fyzikální vlastnosti polykrystalů jsou ovlivněny hranicemi mezi monokrystalickými bloky.

2 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

Síťování patří mezi chemické modifikace polymerů. Chemická struktura polymeru se mění působením účinných chemických látek nebo reakčního prostředí. [6] Pod tímto pojmem si můžeme představit reakci nízkomolekulárních nebo vysokomolekulárních látek neboli vzájemné spojování řetězců polymeru. Při tomto ději vzniká trojrozměrná struktura tzv. prostorová síť- gel. [6] Protože makromolekulární řetězce jsou dlouhé, stačí přidat jen velmi malé množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vrostla. Takto zesíťovaný polymer je netavitelný, nerozpustný (v rozpouštědle pouze botnají) a ztrácí termoplasticitu. [24] Naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot a mají vyšší odolnost vůči chemikáliím. Velkou roli hraje také hustota zesíťování. Čím je tato hustota větší, tím obtížněji do něj pronikají nízkomolekulární látky. [12] K zesíťování polymerů může docházet při:

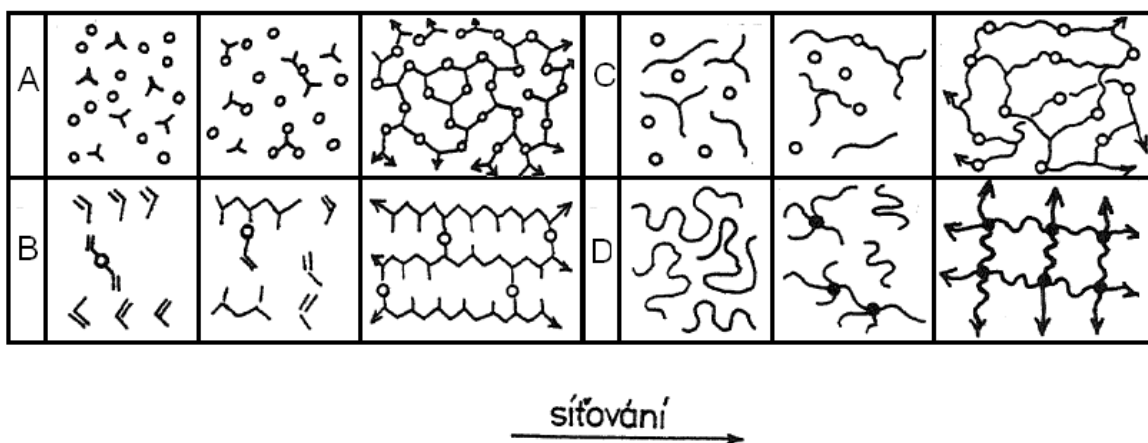
- Polykondenzací nebo polyadící tří a více funkčních monomerů.
- Kopolymerací monomerů, z nichž má alespoň jeden vyšší funkčnost než 2.
- Zabudováním příčných vazeb mezi lineární nebo rozvětvené makromolekulární řetězce.
- Vzájemnou reakcí makromolekulárních řetězců s vhodnými reaktivními skupinami.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

2.1 Chemické síťování polymerů

Chemickým spojováním dvoufunkčních jednotek vznikají jen lineární polymery. [12] Pokud je některá ze složek více než dvoufunkční, dochází v průběhu reakce k větvení a později také ke vzniku nekonečné trojrozměrné struktury, neboli prostorové sítě. [6]

2.1.1 Způsoby výstavby sítí

- Síťování postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek. Polyadičními či polykondenzačními reakcemi vznikají například epoxidové a fenolové pryskyřice. Jejich síť se dokončuje ve vytvrzovacím kroku.
- Síťování polymerační řetězovou reakcí. Například kopolymerací styrenu s divinylbenzenem vznikají hmoty použitelné pro měniče iontů. [23]
- Zavedení příčných vazeb do vysoce molekulárních polymerů. Vulkanizací kaučuků sírou vzniká pryž, ozářením zesíťovaný polyetylen apod. [6]



Obr. 3 – Chemické síťování polymer [1]

Ve všech 4 případech probíhají při síťování tyto děje:

- V první fázi vzrůstají rozměry makromolekul.
- Při určitém stupni reakce dospěje systém do bodu gelace, ve kterém vzroste molární hmotnost nad všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury, tzv. gelu.
- Po překročení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí, a to z nekonečné struktury (gelu) a z molekul konečné velikosti lineárních a rozvětvených (solu), který lze od gelu oddělit extrakcí. Gel je nerozpustný, v rozpouštědle jen botná.
- V dalším průběhu reakce obsah solu klesá a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšují.
- V gelu vznikají elasticky aktivní řetězce, které při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti gelů gelu a jeho rovnovážný stupeň nabotnění.

2.1.2 Nahodilé síťování lineárních polymerů a využití výsledků měření obsahu solů

Polymer, který má být síťován příčnými vazbami, musí obsahovat v řetězci reaktivní místa, která by byla schopna reagovat s reaktivními místy jiných řetězců za vzniku spojek mezi řetězy – příčných vazeb, frakčních skupin a volných radikálů. [23] Reakce se účastní molekula síťovacího činidla nebo jiné částice. Úsek řetězce nesoucí jedno reaktivní místo se nazývá strukturní jednotka. [12]

2.1.3 Bod gelace

První stopy gelu se objeví tehdy, když aspoň jeden útvar v systému dosáhne makroskopických rozměrů. Jaký musí být stupeň zesíťování, aby nahodile vybraná primární makromolekula mohla být součástí nekonečné skutečné makromolekuly? [6] Budeme vycházet např. od primární makromolekuly označené písmenem A. Pokud existuje můstek k další makromolekule např. B a od ní cesta přes další příčnou vazbu k další makromolekule atd. až do nekonečna, pak můžeme s jistotou konstatovat, že systém již je v bodě gelace. [24] Pravděpodobnost, že nahodile vybraná strukturní jednotka je zesíťovaná, dána stupněm zesíťování q .

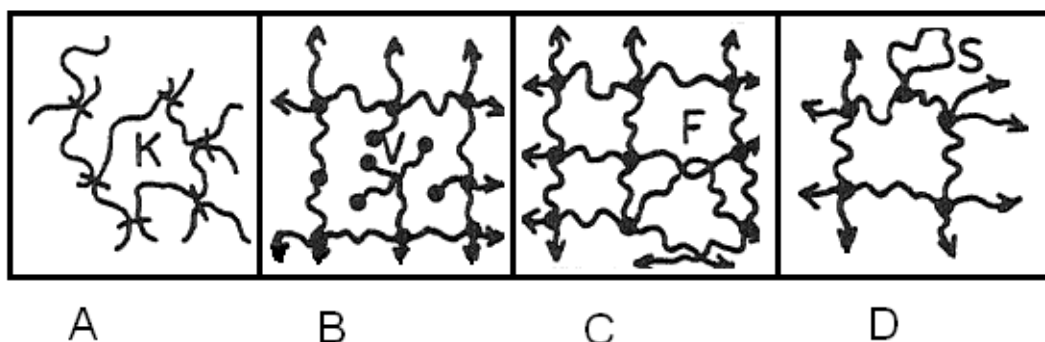
2.1.4 Rozdělení příčných vazeb mezi gel a sol

Po překročení bodu gelace (g) se systém rozdělí na dvě fáze, gel a sol. Součet hmotnostních zlomků gelu a solu je roven jedné. [6] Hmotnostní zlomek zesíťovaných jednotek v solu je obecně menší než stupeň zesíťování q . Těsně za bodem gelace je koncentrace zesíťovaných jednotek v gelu dvakrát větší než v solu či celém systému. V gelu se tedy příčné vazby tvoří přednostně. [12]

2.1.5 Struktura ideální a reálné sítě

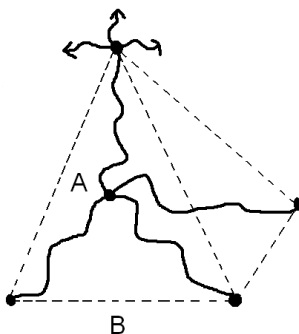
Ideální síť je hypotetická struktura. Obsahuje uzly sítě a úseky polymerních řetězců mezi uzly, zvané řetězce sítě. Všechny řetězce sítě jsou v ideální síti stejně dlouhé a každý řetězec je na obou koncích zachycen v uzlech sítě. [12] Z každého uzlového bodu vychází f řetězců. Funkčnost uzlu sítě f definujeme jako počet řetězců vycházejících z jednoho uzlu. Koncentraci uzlů C budeme vztahovat na objemovou jednotku, která bude mít rozměr mol m^{-3} . Koncentrace řetězců sítě se obvykle značí písmenem v .

Zavedením příčných vazeb mezi makromolekuly konečné délky vznikne síť reálná. [23] Každý konec původní makromolekuly a jeho okolí vytvoří v hotové síti defekt. Příčné vazby vznikají na řetězci nahodile a krajní příčná vazba je v průměru vzdálena od konce řetězce stejně jako od sousední příčné vazby b . [24] Koncové úseky makromolekul jsou tzv. koncové řetězce sítě. Druhým typem defektů reálných jsou fyzikální uzly. Představujeme si je jako mechanické zapletení řetězců sítě. Abychom mohli posuzovat elastické vlastnosti sítě je nutno definovat následující pojmy: elastický účinný uzel sítě, z něhož vedou minimálně tři nezávislé cesty k okraji systému. Elasticky účinný řetězec sítě je řetězec, který spojuje dva elasticky účinné uzly sítě. Pouze elasticky účinné řetězce sítě jsou schopny přenášet vnější napětí. Koncové řetězce napětí nepřenašejí, jsou tedy elasticky neúčinné. [12] Koncentrace elasticky účinných řetězců sítě určuje elastické vlastnosti sítě, a to její rovnovážný odpor proti deformaci a rovnovážný stupeň jejího nabotnění v rozpouštědlech.



Obr. 4 – Struktura reálné sítě [6]

A – Rozvětvený útvar, vzniklý před bodem gelace, který již obsahuje kruhové cesty; K, B – defekty volných konců; V, C – spleteniny; F, D – intermolekulárně zapletená smyčka S

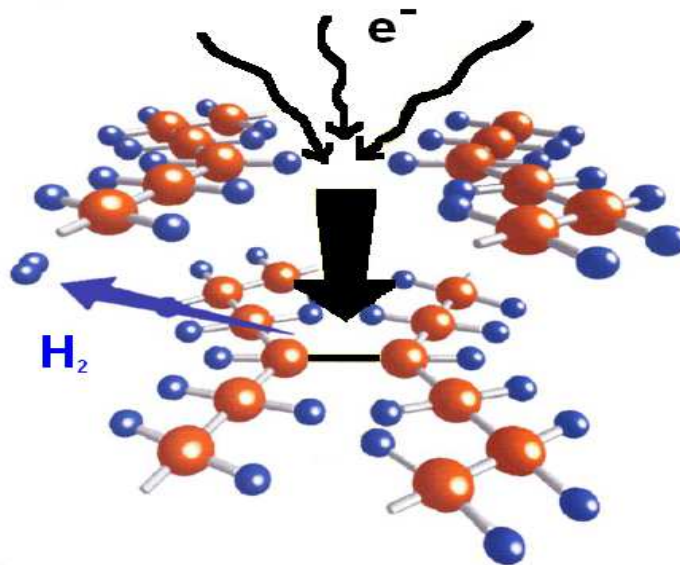


Obr. 5 – Schéma části ideální sítě, obsahující tetrafunkční uzly [6]

A, B – Řetěz sítě. Řetězky vycházející z uzlu směřují do rohu čtyřstěnu

2.2 Radiační síťování polymerů

Radiační síťování je metoda, při které dochází ke vzniku sítě v materiálu v důsledku jeho ozařování ionizujícím zářením. Po dopadu emitovaných částic na makromolekulární řetězec dochází k odštěpení vodíkových atomů navázaných na polymerní řetězce a vytvoření volných radikálů. Ty vlivem rekombinace v řetězci vytvoří spojením dvou volných radikálů sousedících řetězců síť za vzniku vazeb C-C. [5] Radiační síťování probíhá za pokojových teplot, často za přídavku síťovacího činidla. Další přísady se již nepoužívají. Pokud bychom síťovací činidlo do polymeru nepřidali, k zesíťování by nemuselo dojít. Polymer by naopak degradoval vedlejšími reakcemi volných radikálů a došlo by ke ztrátě jeho tepelných a mechanických vlastností. [3] Pojem degradace materiálu znamená změnu vlastností materiálu během jeho používání, které činí materiál nevyhovující pro danou aplikaci. [5] Volné radikály vznikají při různých metabolických procesech. Jsou to molekuly nebo atomy, v jejichž elektronovém obalu jeden elektron chybí. To způsobuje jejich nestabilitu a potřebu tento chybějící elektron získat z okolních struktur. Jak už bylo uvedeno výše, při radiačním síťování může docházet ke dvěma dějům, a to k síťování a degradaci polymeru. [11] V závislosti na tom, který děj převažuje, pak rozdělujeme materiály na radiačně přímo síťovatelné a nesíťovatelné. Existují směsi, které pro radiační síťování nevyžadují k zesíťování použití síťovacího činidla. Jedná se hlavně o polyolefiny s výjimkou polypropylenu a polybutenu, u kterých je použití síťovacího činidla nutné. Tyto směsi pak nazýváme síťovatelné. Pro komerční směsi se síťovací činidlo využívá také pro další zlepšení materiálových vlastností, např. ke zvýšení odolnosti proti hoření. Velkou výhodou radiačního síťování je fakt, že k samotnému ozařování dochází až po zpracování výrobku do finálního tvaru. Síťují se tedy celé výrobky, které už není potřeba dále upravovat. Další výhodou je možnost změny stupně zesíťování přidáním stínících přípravků. Lze tedy dosáhnout rozdílných vlastností v různých částech výrobku. [11] Radiačním síťováním se mohou zlepšovat některé materiálové vlastnosti, a to zejména pružnost a tažnost při dlouhém tepelném a mechanickém zatížení. U termoplastů dochází k zajímavému jevu, kdy mají za určitých teplot vlastnosti velmi podobné elastomerům. Radiačně zesíťovaný termoplast může odolávat vyšším teplotám než běžný neozářený termoplastický díl. [5] Radiační síťování se provádí pomocí dvou metod, a to ozařováním výrobku pomocí beta záření, nebo ozařování pomocí gama záření. V ozářených výrobcích nezůstává žádná radioaktivita.

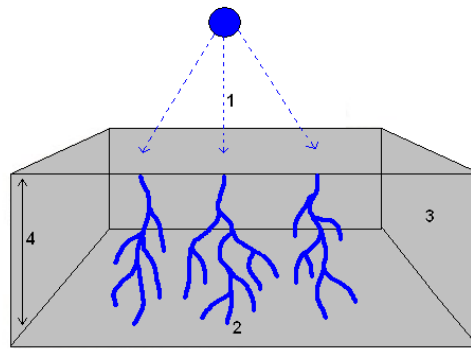


Obr. 6 – Princip radiačního síťování

e^- - elektrony; H_2 – atomy vodíku

2.2.1 Radiační síťování vlivem beta záření

Jedná o částicový druh záření. Záření beta se dosahuje pomocí zařízení s urychlovači elektronů. Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s rentgenovou lampou. Žhavicí katoda, sloužící jako zdroj vysokého napětí, emituje elektrony. Tyto elektrony jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Energie urychlených elektronů je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou. Žhavicí katoda je napojena na svislou urychlovací trubici naplněnou vakuem. Elektrony vystupující z katody jsou usměřňovány elektromagnetickým polem do svazků a urychlovány. Takto urychlené elektrony dopadají na ozařovaný předmět a procházejí jím. Při průchodu elektronu materiálem dojde k aktivaci a ionizaci molekul a jejich následnému zesíťování. Aby se zabránilo elektrickému výboji, jsou části urychlovače elektronů uloženy v tlakové nádobě naplněné izolujícím plynem. [24] Zařízení s urychlovači elektronů pracují s vysokou intenzitou dávek ozáření. Užitečná hloubka vniknutí je závislá na velikosti energie. Její velikost je však omezena výkonem a typem daného urychlovače. Vzhledem k vysokému výkonu elektronových urychlovačů je dosaženo značných výrobních rychlostí. Vzhledem k hospodárnosti procesu se často používá ozařování materiálu z obou stran. [24]

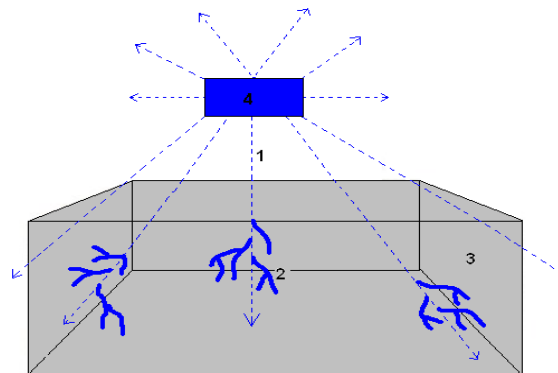


Obr. 7 – Síťování pomocí záření beta[5]

1 – primární elektrony, 2 – sekundární elektrony, 3 – ozářený materiál, 4 – hloubka vniku

2.2.2 Radiační síťování vlivem gama záření

U průmyslových zařízení se zářením gama se používají atomy radioaktivních prvků. Nejčastěji se používá radionuklid kobaltu Co_{60} s dobou poločasu rozpadu kolem pěti let. Radionuklid kobaltu emituje záření gama se střední energií cca 1,3 MeV. Při průniku energetických kvant materiálem dochází k různým vzájemně působícím procesům a vzniku sekundárních elektronů. Tyto elektrony dále aktivují a ionizují makromolekulární řetězce v materiálu a tvoří volné radikály, které spolu interagují za vzniku polymerní sítě. [5] Na rozdíl od elektronových urychlovačů nelze zdroj u gama zařízení jednoduše vypnout. Pro bezpečný vstup do ozařovacího prostoru je nutné záření odklonit. Proto jsou zdroje Co_{60} ponořeny do vodní nádrže, kde vodní sloupec nad zdrojem plní funkci clony. [11] Výkon dávky ozáření je závislý na instalované celkové aktivitě zdroje záření. Gama záření se používá zejména u složitých objemných tvarových dílů. Na rozdíl od záření beta je gama záření schopno proniknout do větší hloubky. [11]

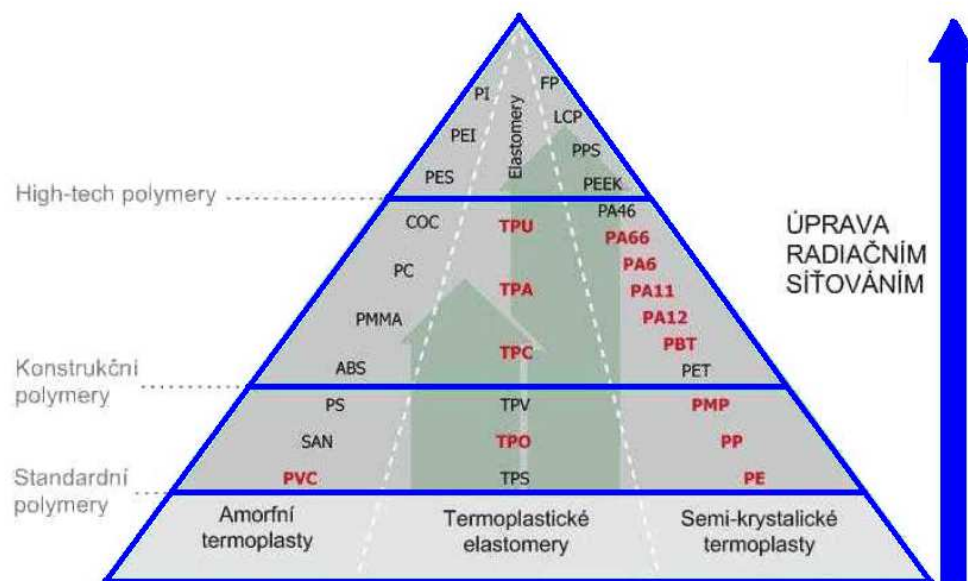


Obr. 8 – Síťování pomocí záření gama[5]

1 – kvanta gama záření, 2 – sekundární elektrony, 3 – ozářený materiál, 4 – zdroj záření gama

2.2.3 Vliv záření na vlastnosti polymerů

Vlivem radiačního síťování dochází ke změně mnoha vlastností plastů. U mechanických vlastností se změna projevuje zejména nárůstem Youngova modulu pružnosti, zvýšením pevnosti, snížením poměrného prodloužení při přetržení a zlepšením meze únavy při střídavém ohybu. Zlepší se také otěruvzdornost materiálu a chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem [5] Zlepší se také řada tepelných vlastností, jako tvarová stálost za tepla, zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem), vyšší odolnost proti stárnutí, zvýšení tepelné odolnosti. [11] U chemických vlastností se zesíťování projevuje snížením rozpustnosti, zlepšením odolnosti proti botnání, zvýšením odolnosti proti trhlinám způsobeným pnutí, zvýšenou odolností proti olejům a hydrolýze.



Obr. 9 – Zlepšování vlastností pomocí radiačního síťování polymerů [5]

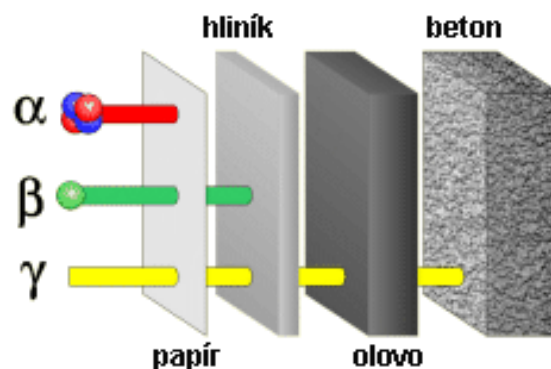
3 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ

Záření neboli radiaci si lze představit jako přenos energie prostorem prostřednictvím fyzikálních polí nebo mikročástic. Přenos energie je uskutečňován dvěma mechanismy, a to časově proměnným polem a pomocí pohybujících se částic.

Časově proměnné pole – šíří se prostorem ve formě vln, které se odpoutávají od zdroje a přenášejí z něj část energie do prostoru. Příkladem jsou elektromagnetické vlny, mluvíme tedy o vlnovém záření. [17]

Pohybující se částice – takové částice jsou emitovány zdrojem. Velkou rychlostí letí prostorem a přenášejí tak kinetickou energii, hybnost a elektrický náboj ze zdroje do okolního prostoru. V tomto případě se jedná o korpuskulární záření.

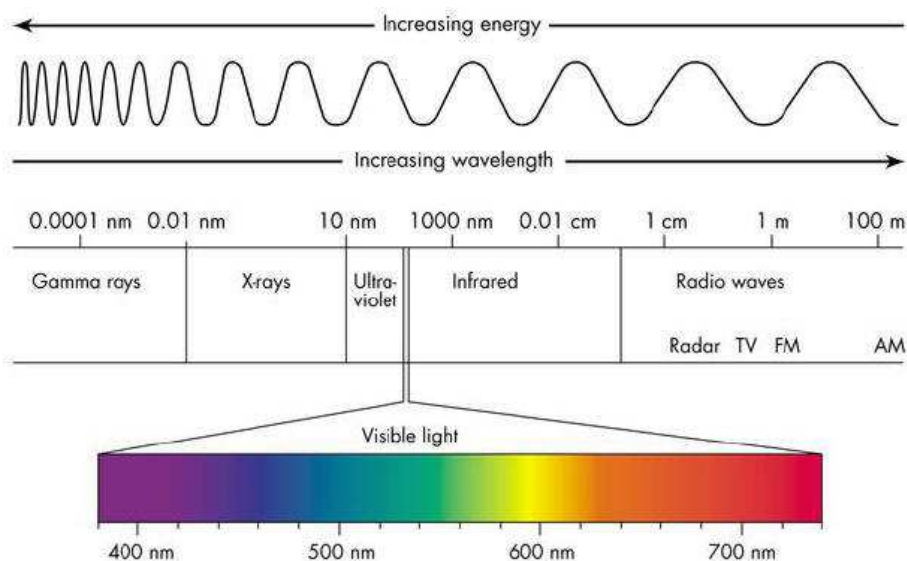
Záření se může šířit ve vakuu nebo v látkovém prostředí. Ve vakuu se jedná o volné šíření vln a volný pohyb částic, na základě zákona setrvačnosti. [18] Při záření v látkovém prostředí může část záření projít původním směrem, ale větší část záření bývá rozptýlena a absorbována. Míra rozptylu a absorpce je většinou energeticky závislá. Při průchodu záření látkou dochází k zeslabení záření a někdy i ke změně jeho spektrálního rozložení. [18] Ionizujícím zářením nazýváme tedy takové záření, jehož kvanta mají natolik vysokou energii, že jsou schopna vyrážet elektrony z atomového obalu a tím látku ionizovat. [17]



Obr. 10 – Druhy ionizujícího záření a jejich intenzita [17]

3.1 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření se šíří prostorem pomocí elektromagnetických vln. Elektromagnetické záření může mít dvojitý charakter. Jedná se o takzvaný kvantový model a vlnový model. Elektromagnetické vlnění je vyzařováno pohybujícím se elektronem s nenulovým zrychlením. Elektromagnetická vlna je charakterizována zejména rychlostí šíření, vlnovou délkou a frekvencí. [17]



Obr. 11 – Spektrum elektromagnetického záření [18]

3.1.1 Rentgenové záření

Rentgenové záření je elektromagnetické záření, které má vlnovou délku 10^{-8} až 10^{-10} nm a má velmi vysokou schopnost pronikat do materiálu. Používá se hlavně v lékařství, analytické chemii a krystalografii.

Rentgenové záření vzniká například v rentgence na principu katodového záření. Katodové záření vzniká ve skleněné evakuované trubici, ve které je zabudována anoda a katoda. [17] Při katodovém záření se elektrony z katody uvolní po jejím nažhavení a po vložení anodového napětí vylétnou z katody, prolétnou otvorem v anodě a dopadají za ni, kde způsobují světélkování skleněné stěny výbojové trubice. [18] Rentgenka je typ výbojové trubice, kde katodové záření dopadá na kov s velkou relativní atomovou hmotností, jako je například wolfram, kde vzniká v místě dopadu pronikavé rentgenové záření.

Rozeznáváme dva typy rentgenového záření, a to tzv. charakteristické rentgenové záření a brzdné rentgenové záření.

Brzdné rentgenové záření

Rychle letící elektrony se po dopadu na terč anodu brzdí a dochází ke změně jejich dráhy. Energie, kterou elektrony při průchodu terčem ztratily, se vyzáří ve formě tzv. brzdného rentgenova záření. Takové záření je charakteristické spojitým, velmi širokým energetickým spektrem. Platí zde rovnice, čím je větší energie elektronů, tím tvrdší záření vzniká. [17] Energie brzdného rentgenova záření nezávisí na materiálu terče (např. anody rentgenovy trubice), ale jen na rychlosti elektronů a tedy na velikosti napětí na anodě rentgenovy trubice. Elektrony ale mohou být urychleny i jiným způsobem - v urychlovačích částic např. v tzv. lineárním urychlovači, betatronu, mikrotronu, u nichž se dosahuje výrazně vyšších energií než u rentgenovy trubice. Energie záření se udává zpravidla v elektronvoltech (eV). Brzdné záření se používá v lékařské diagnostice a v radioterapii, v průmyslu nebo v defektoskopii. [17]

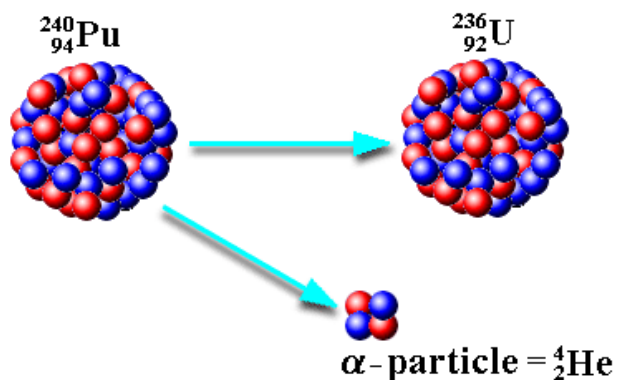
Charakteristické rentgenové záření

Charakteristické rentgenové záření se používá v analytické chemii. Jeho energie nezávisí na anodovém napětí, ale jen na materiálu anody. [18] Takové rentgenové záření je charakteristické pro konkrétní prvek a jeho energie je tím vyšší, čím vyšší je protonové číslo materiálu anody. Rychle letící elektron v tomto případě odevzdá svou kinetickou energii elektronu vnitřní slupky atomového obalu materiálu anody, až dojde k jeho excitaci nebo ionizaci. Následný návrat do základního energetického stavu je spojen s vyzářením fotonu charakteristického rentgenového záření. [18]

3.1.2 Záření alfa (α)

Jako částice alfa se v částicové fyzice označuje jádro helia. Jde vlastně o atom helia, z něhož byl odstraněn elektronový obal. Alfa částice se označuje symbolem α nebo He^{2+} . Alfa částici tvoří dva protony a dva neutrony (alfa částice je tedy kladně nabitá s elektrickým nábojem $+2e$).

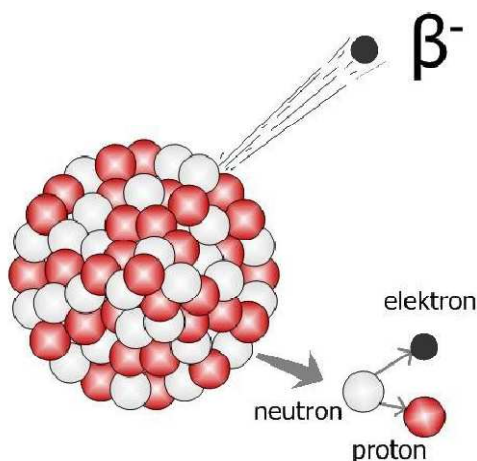
Vzhledem k velikosti částic alfa záření jde o nejslabší druh jaderného záření, který může být odstíněn i listem papíru. Alfa částice se pohybují poměrně pomalu a mají malou pronikavost, ale zato mají silné ionizační účinky na okolí. Protonové i neutronové číslo α částice je rovno dvěma.



Obr. 12 – Záření alfa [18]

3.1.3 Záření Beta (β)

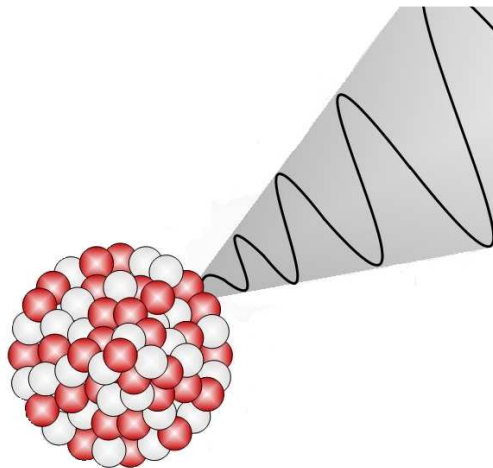
Záření beta jsou částice (elektrony nebo pozitrony), které jsou vysílány radioaktivními jádry prvků při beta rozpadu. [18] Pohybují se velmi rychle, nesou kladný nebo záporný elektrický náboj a jejich pohyb může být tedy ovlivňován elektrickým polem. Jejich pronikavost je větší než u alfa částic, mohou pronikat materiály s nízkou hustotou nebo malou tloušťkou, k jejich zastavení stačí vrstva vzduchu silná 1 m nebo kovu o šířce 1 mm. Radioaktivní přeměna beta je taková přeměna, při které se nemění nukleonové číslo A jádra. Jejím prostřednictvím může jádro s nadbytkem neutronů změnit poměr Z/A , a tak dosáhnout větší stability. Základním rysem všech beta přeměn je emise elektronového neutrína (antineutrína) a uvolnění energie odpovídající hmotnostnímu úbytku systému.



Obr. 13 – Záření beta [18]

3.1.4 Záření Gamma

Záření gama (často psáno řeckým písmenem gama, γ) je vysoce energetické elektromagnetické záření vznikající při radioaktivních a jiných jaderných a subjaderných dějích. [18] Záření gama je často definováno jako záření o energii fotonu nad 10 keV, což odpovídá frekvenci nad 2,42 GHz či vlnové délce kratší než 124 pm, přestože do tohoto spektrálního pásma zasahuje i velmi tvrdé rentgenové záření. To souvisí se skutečností, že hranice není stanovena uměle, ale tyto druhy záření se rozlišují dle svého zdroje, přičemž se samo záření jinak fyzikálně neliší. Vzhledem ke způsobu vzniku však rentgenové záření nemůže mít kratší vlnovou délku než 10 pm. Záření gama je druh ionizujícího záření. Do materiálů proniká lépe než záření alfa nebo záření beta.



Obr. 14 – Záření gamma [18]

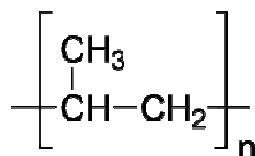
4 POLYOLEFINY

Pod pojmem polyolefiny se skrývají homopolymery a kopolymery olefinů alkenů. [1] Alkeny jsou uhlovodíky, které obsahují ve svých molekulách jednu dvojnou vazbu. Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, a to především díky objemu výroby polyetylenu a polypropylenu. Hlavním důvodem jsou levné petrochemické suroviny, zemní plyn a ropa, ze kterých jsou monomery získávány krakováním a rektifikací. Dále jsou výhodné specifické užité vlastnosti polyolefinů a jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy. [2]

4.1 Polypropylen

Známe tři základní typy polypropylenu, rozdělené podle jeho polymorfie, a to polypropylen ataktický, syndiotaktický a isotaktický.

Isotaktický polypropylen (PP) je termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů, které patří mezi nejběžnější plasty, má velmi široké spektrum použití. Polypropylen má prakticky nepolární strukturu, takže vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Z hlediska vyššího stupně krystalinity, který se pohybuje v rozmezí od 60 % do 75 %, je neprůhledný. [1] Teplota tání čistého isotaktického polypropylenu je 180 °C, u komerčních produktů se nachází v rozmezí 170 °C až 180 °C. Od lineárního polyetylenu se liší zejména vyšší teplotou měknutí a tím i použitelností při vyšších teplotách. Dále se liší nižší hustotou, nižší odolností proti mrazu a oxidaci. Polypropylen má oproti ostatním polyolefinům menší sklon ke korozi pod napětím, vyšší tvrdost a pevnost v ohybu, ale menší houževnatost. [2]



Obr. 15 – Chemický vzorec pro polypropylen

Vlastnosti PP závisí na jeho isotakticitě, krystalinitě, molekulové hmotnosti a stupni polydispersity. [2] PP má ve srovnání s PE podstatně nižší odolnost proti povětrnostním podmínkám. Když je vzorek nestabilizovaný, dochází ke křehnutí a praskání již po pár dnech. Životnost PP stabilizovaného absorberem UV -záření v kombinaci s antioxidanty na slunci dosahuje maximálně pěti let. PP má značně menší sklon ke korozi pod napětím než ostatní polyolefiny, má vyšší tvrdost a pevnost v ohybu, ale nižší rázovou houževnatost. [9]

Krystalická struktura PP se dá významně ovlivnit podmínkami při zpracování. [3] Velmi rychlým ochlazením taveniny PP lze získat vysoce transparentní tenkostěnné výrobky. Rychlým ochlazením vznikají sférolity o velmi malých průměrech a rozdíl indexu lomu krystalické a amorfni fáze je malý. [1] S přibývajícím průměrem sférolitů klesá rázová houževnatost a stoupá tuhost. Snížením stupně krystalinity lze docílit zvýšení houževnatosti, transparence a flexibility. [9]

4.1.1 Historie PP

První isotaktický polypropylen vyvinul v roce 1954 italský chemik Giulio Natta. Tento objev vedl ke komerční výrobě isotaktického polypropylenu, která vykázala počátkem 80. let minulého století obrovský nárůst. Postupně pak dosáhla srovnatelných objemů s ostatními standardními plasty. [1] V roce 1997 dokonce předstihla produkce polypropylenu tehdy nejpoužívanější plast – polyvinylchlorid (PVC). Krátce po objevu isotaktického PP se objevil i syndiotaktický PP, ten se však pro své horší vlastnosti a náročnější syntézu v technickém měřítku neprosadil. [2]

4.1.2 Průmyslová výroba PP

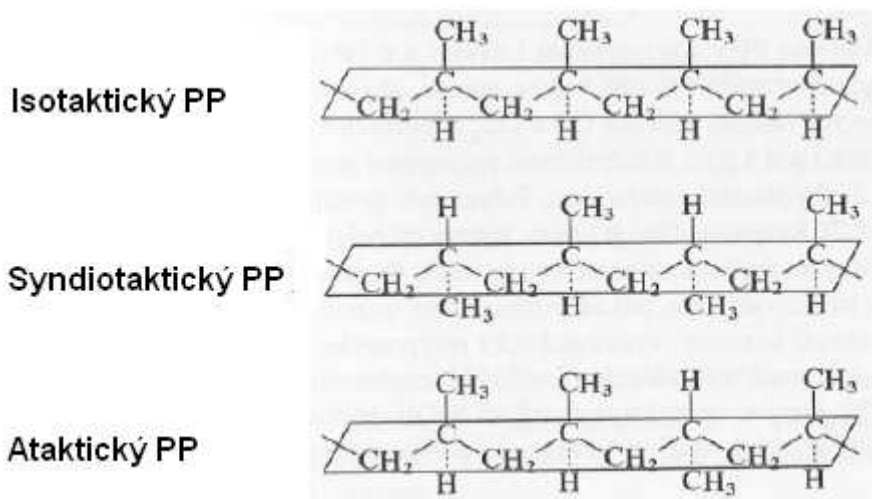
Stejně jako v případě lineárního polyetyleny, prošla i technologie výroby polypropylenu prudkým vývojem. V případě PP nebylo možno při suspenzní polymeraci v rozpouštědlech, nejčastěji hexanu nebo heptanu, dosáhnout potřebné čistoty. Tento proces vyžadoval použití poměrně vysokých koncentrací katalyzátoru, které bylo nutno z polymeru vypírat alkoholy. [3] To vedlo k technologicky i energeticky poměrně nákladným procesům spojeným s regenerací rozpouštědla. Moderní procesy pracují buď v kapalném propyleny nebo ve fluidním loži, podobně jako v případě polyetyleny. Problém je zde obtížnější, protože současně vznikající nízkomolekulární lepivý ataktický polymer vlastnosti polypropylenu zhoršuje. [1]

Výrazné zefektivnění původních technologií výroby PP bylo umožněno vývojem nových, vysoce účinných katalyzátorů. [2] Při vysoké výtěžnosti katalyzátoru odpadá nutnost jeho odstraňování z produktu, při vysoké stereoselektivitě polymerace odpadá nutnost odstraňování ataktického podílu a polymerace může být prováděna v kapalném monomeru.

Katalyzátory tzv. čtvrté generace poskytují produkty s řízenou velikostí zrn a odpadá tak i nutnost peletizace produktu. [1] Spheripol proces firmy Montell Polyolefins je založen na recirkulaci kapalného propenu ve smyčkovém reaktoru, což umožňuje snadný odvod reakčního tepla a vysokou produktivitu výroby. Technologie Hypol firmy Mitsui rovněž pracuje v kapalném propenu, avšak využívá míchaných reaktorů. Obdobně jako pro výrobu PE je i pro PP využíván Unipol proces polymerace v plynné fázi. Dnešní sortiment PP tvoří jednak homopolymery, jednak kopolymery propenu s nejvýše 6 % etylenu vkládaných do řetězce a dále tzv. "impaktní" kopolymery s obsahem ethanu až 20 %, který je přidáván v pozdějších stádiích polymerace za vzniku EPM elastomeru, tvořícího separovanou fázi v matici homopolymeru. [2]

4.1.3 Stereochemická struktura PP

Stereochemická struktura polypropylenu je znázorňována planární formou trans. To znamená, že atomy řetězce leží v rovině proložené základním řetězcem. [3] Isotaktický PP má všechny methylskupiny na stejné straně této roviny, na rozdíl od syndiotaktického PP, který má tyto atomy střídavě nad rovinou a pod ní. PP, který má náhodnou, neboli statistickou distribuci konfigurací se označuje jako ataktický. [3]



Obr. 16 – Stereochemická struktura PP [1]

Steroregularita PP se zpravidla určuje na základě nerozpustnosti isotaktického PP ve vroucím heptanu. [1] Ataktický PP a stereoblokový PP (s ataktickými a isotaktickými segmenty řetězce) jsou totiž ve vroucím heptanu rozpustné. Podíl PP nerozpustného ve vroucím heptanu se označuje jako index isotakticity udává se v hmotnostních procentech. Syndiotaktický PP se pro své horší vlastnosti a náročnější syntézu v technickém měřítku neprosadil.

Výroba stereo specifického PP probíhá mechanismem koordinační polymerace a je obdobou výroby PE na Zieglerových katalyzátorech. Podíl ataktického polymeru, snižující teplotu tání, zhoršující mechanické vlastnosti i odolnost PP proti rozpouštědlům, na druhé straně však zlepšuje rázovou houževnatost, se odstraňuje extrakcí uhlovodíkem. Pro zvláknování i většinu dalších aplikací je požadován index isotakticity vyšší než 95.

Vlastnost	Isotaktický PP	Syndiotaktický PP	Ataktický PP
Hustota [g/cm ³]	0,92-0,94	0,80-0,91	0,85-0,90
Bod tání [°C]	165	135	x
Rozpustnost v HCl při 20°C	Nerozpouští se	Střední	Vysoká
Pevnost	Vysoká	Střední	Velmi nízká

Tabulka 1 – Vlastnosti isotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [1]

4.1.4 Průmyslové využití PP

Z polypropylenu se vyrábí široké spektrum výrobků, u kterých je vyžadována zejména dobrá tuhost, mechanická pevnost a elektroizolační vlastnosti. V automobilovém průmyslu, který je v České republice nejrozšířenější, se vstřikované dílce z PP uplatňují při výrobě přístrojových desek, nárazníků, ventilátorů apod. Ve spotřebním průmyslu se PP uplatňuje jako součásti elektroniky, hraček, kufrů atd. Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje použít polypropylen na dílce injekčních stříkaček. Polypropylenové potrubí a armatury mají dobrou chemickou odolnost a jsou vhodné pro kanalizační odpady v chemickém průmyslu. [2] Dvoustranně orientované folie z polypropylenu mohou v obalové technice konkurovat celofánu. Používají se hlavně pro balení potravin a pro výrobu varných sáčků. Stále významnější, i když náročná, je aplikace polypropylenů pro výrobu kondenzátorů. Zavádějí se i zpěnovatelné typy PP pro strukturní lehčené dílce. [1]

PP se uplatňuje také při výrobě textilních vláken. Polypropylenová vlákna mají srovnatelnou mechanickou pevnost s polyamidovými vlákny. Jsou elastická a mají schopnost absorbovat deformační energii. Velmi dobře odolávají kyselinám i zásadám. Vzhledem ke své nepolární struktuře se však špatně barví. Pokusy o zvýšení afinity PP k barvivům kopolymerací prozatím selhaly. PP se zvláknuje z taveniny, zvlákněný polymer se dluží o 400 až 800 % a následně se stabilizuje, např. zahříváním na teplotu 100 °C. [9]

Průmyslově se vyrábí také ataktický polypropylen (APP). APP byl původně vedlejším produktem, s příchodem nových technologií však našel své využití. APP je surovinou pro výrobu chlorovaného PP, lepidel a izolačních prvků, využívá se také jako přísada do živičných povrchů vozovek. [2]

4.1.5 Recyklace PP

Použitý polypropylen je dále recyklovatelný a má recyklační značku číslo 5. Recyklací plastů se obecně rozumí opětovné využití plastů jednak odpadajících při výrobě, jednak zbývajících po ukončení životnosti výrobků z plastů. Při recyklaci plastů se využívá buď samotný materiál, nebo energie v něm obsažená. [3] Při výrobě výrobků vzniká technologický odpad, což jsou například vadné výrobky, zbytky vtokových systémů při vstřikování a podobně. Tento odpad se nejčastěji zpracovává tzv. recyklací technologického odpadu, která spočívá v jeho rozdrčení, po kterém může následovat případná regranulace. Jak drť, tak regranulát se obvykle použije zpět do výroby. Uvádí se, že přidavek takového recyklátu v množství 5 až 15% neovlivní zásadně vlastnosti finálního výrobku. Recyklace použitých výrobků není tak jednoduchá. V samotném plastu došlo při jeho používání k mnoha změnám. Výrobek z plastu byl vystaven působení mnoha vnějších faktorů (teplo, světlo, mechanické ztížení), plast zestárl a změnil se jeho vlastnosti. Také mohlo dojít k jeho kontaminaci různými nečistotami. [9]



Obr. 17 – Recyklační značka pro polypropylen

5 TERMICKÁ ANALÝZA

Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. [34] Existuje celá řada metod termické analýzy, které můžeme rozdělit do následujících třech skupin:

- Metody, které se zabývají studiem krystalizace.
- Metody, které se zabývají studiem fázových přeměn v tuhém stavu.
- Ostatní metody termické analýzy.

Hlavním cílem výše zmíněných metod termické analýzy je získání důležitých informací pro vypracování technologických postupů zejména pro tváření materiálů, jejich tepelného zpracování a využití ve výrobních procesech. Tyto postupy se mohou optimalizovat na základě rovnovážných diagramů či nerovnovážných diagramů. Dále tyto metody slouží ke studiu fázových přeměn pro stanovení fyzikálních vlastností, jako je teplota tání čistých látek, stanovení Curieova bodu, teplota likvidu a solidu, koeficientu délkové teplotní roztažnosti, tepelné a elektrické vodivosti, pomáhají při studiu kinetiky a termodynamiky různých procesů a reakcí. Možnost uplatnění našly metody termické analýzy také při kontrole výroby a při ověřování jakosti výrobků. Podle povahy studovaného problému se metody termické analýzy také kombinují nebo doplňují měřeními jinými metodikami, např. mikrostrukturní a chemickou analýzou. [22] V praxi se často využívá kombinace několika metod termické analýzy v jediném experimentu, což usnadňuje interpretaci výsledků. Naprostá většina metod termické analýzy sleduje příslušné vlastnosti systému, hlavně hmotnost, energii, rozměr nebo vodivost, jako dynamickou funkci teploty. Základním jevem důležitým pro tyto metody je změna entalpie (ΔH). Každou fyzikální a chemickou změnu lze charakterizovat změnou obsahu Gibbsovy volné energie (ΔG), která je daná vzorcem,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

kde H je entalpie, T je absolutní teplota a S je entropie děje. Každý systém se snaží dosáhnout takového stavu, kterému odpovídá nižší hodnota Gibbsovy volné energie. [3]

5.1 Diferenční skenovací kalorimetrie DSC

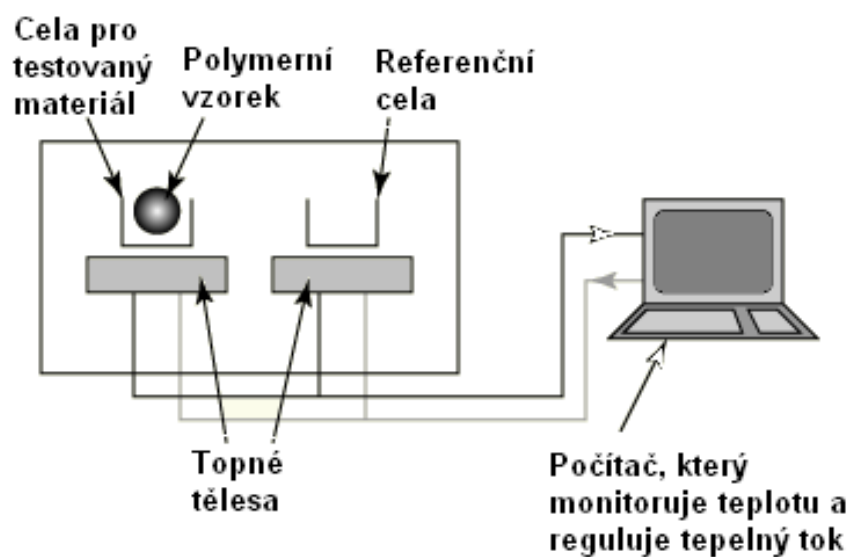
Diferenční skenovací kalorimetrie je jednou z nepoužívanějších metod termické analýzy, kde se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. [15] Uvnitř měrného pláště, který je udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádoby. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v nosiči vzorku slouží jako primární teplotní kontrola celého systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma nosiči a tento rozdíl se měřením tepelného proudu upravuje na nulový. Teplota vzorku je tedy udržována izotermně se vzorkem srovnávacím dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Měří se tedy elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. [34] Použití malých vzorků, umístěných na kovových foliích snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (až desítky Kelvinů za minutu) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebovaného na zahřátí vzorku. Jde tedy o kalorimetrickou metodu. [14] Metodou DSC lze změřit mnoho veličin, jako je bod tání materiálu T_m , Teplota skelného přechodu T_g , teplota krystalizace polymeru T_c , tepelná kapacita, energie uvolněná a absorbovaná. Teplotní program pro DSC je nastaven pro lineární růst teploty s časem. Reference by měla mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu teplot. V praxi se můžeme setkat se dvěma druhy diferenční skenovací kalorimetrie. Jsou to DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem. [34]

5.1.1 DSC s kompenzací příkonu

Hlavním znakem DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. [14] Pro metodu DSC s kompenzací příkonu jsou typické dvě oddělené měřicí cely a dva tepelné zdroje. Měří se zde elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. [21]

5.1.2 DSC s tepelným tokem.

Druhou variantou diferenciální skenovací kalorimetrie DSC je metoda s tepelným tokem. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. [21] Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a referenčním vzorkem lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem. [15]



Obr. 18 – Princip diferenciální skenovací kalorimetrie

6 RTG DIFRAKCE

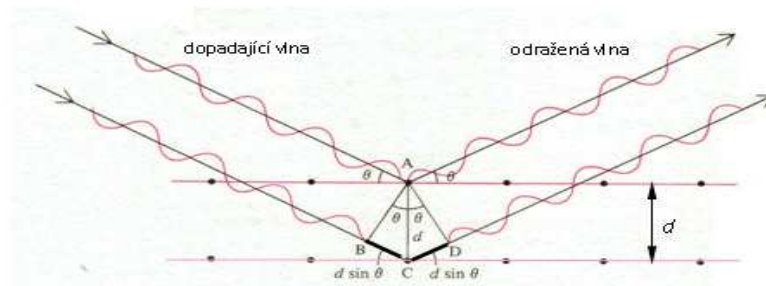
Prochází-li primární elektromagnetické záření látkami, dostávají se atomy do proměnného elektrického pole. To v nich indukuje proměnný dipólový moment, který vysílá do všech směrů prostoru sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci, jakou má záření primární. V opticky homogenním prostředí se sekundární interferencí vyruší ve všech směrech mimo původního směru šíření. Toto záření prochází nerozptýlené. Pokud není prostředí opticky homogenní, sekundární záření interferencí není zcela vyrušeno a vedle záření ve směru původního paprsku se objeví záření rozptýlené do všech ostatních směrů. [31] Tento jev je nazýván rozptylem neboli difrakcí záření. Intenzita rozptýleného záření roste spolu s klesající vlnovou délkou záření. K rozptylu záření dochází v případech, kdy se vlnová délka záření blíží velikosti částic látky, se kterou záření interaguje. Vlnová délka rentgenového záření je srovnatelná s meziatomovými vzdálenostmi v krystalech (10^{-10} až 10^{-9} m). To umožňuje použít k charakterizaci krystalových struktur difrakci rentgenového záření na přirozených krystalových rovinách. [32]

6.1 Braggova rovnice

Známe dvě rovnoběžné roviny krystalů (1,2), na které dopadá rentgenové záření. Dopadající paprsky jsou ve fázi. Na první rovinu dopadne horní paprsek, je rozptýlen (odražen). Dolní paprsek je rozptýlen na druhé rovině. [31] Aby i po odražení (rozptylu) byly oba paprsky ve fázi, musí být vzdálenost, kterou urazí dolní paprsek navíc oproti hornímu (BC + CD) rovna celistvému násobku n vlnové délky λ dopadajícího záření,

$$BC + CD = n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

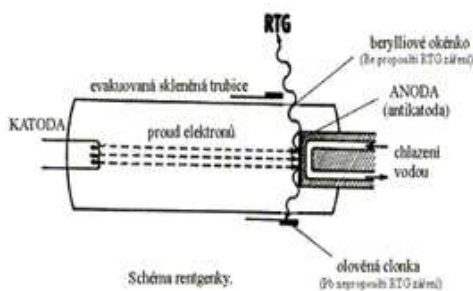
kde θ je úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu, a d je vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu.



Obr. 19 – Braggova rovnice [31]

6.2 Zdroj rentgenového záření

Při rentgenové difrakci je nejčastěji používáno monochromatické záření o vlnové délce v rozmezí od 0,05 do 0,25 nm. Takové záření vzniká při dopadu vysoce urychlených elektronů na atomy hmoty, což je princip, na kterém pracují rentgenové lampy. Tyto rentgenové lampy jsou tvořeny evakuovanou skleněnou trubicí se dvěma zatavenými elektrodami, mezi nimiž je vysoké napětí od 20 do 60 kV. Katoda je tvořena wolframovým vláknem, rozžhaveným na velmi vysokou teplotu. [33] Elektrony vyprodukované katodou jsou urychlovány v elektrickém poli a s velkou energií dopadají na anodu. Kinetická energie elektronů se při dopadu mění z větší části na teplo. Proto je nutné rentgenovou lampu intenzivně chladit vodou. Pouze 1 % kinetické energie je využito na emisi rentgenového záření, tedy nárazy do elektronů obalu atomů antikatody. Z toho plyne excitace elektronů obalu, při návratu do neexcitovaných stavů vyzařují tyto původně excitované elektrony antikatody příslušné rentgenové-záření.



Obr. 20 – Rentgenová lampa [30]

6.3 Vyhodnocování RTG difrakce

Difrakční čáry na filmovém pásku nebo difrakční píky difraktogramu se indexují pomocí Millerových indexů. Indexování difrakčních čar spočívá v určení difrakčních indexů osnov rovin přispívajících k jedné čáře. Vzhledem k tomu, že do jedné difrakční čáry přispívají všechny osnovy rovin se stejnou mezivoučinnou vzdáleností, je každá čára superpozicí reflexí od všech symetricky ekvivalentních rovin a od všech dalších osnov rovin, které mají buď systematicky či náhodně stejné nebo přibližně stejné mezivoučinné vzdálenosti. [30] V případě dosud neznámé struktury látky, provádí se indexování čar současně s hledáním vhodné krystalové soustavy podle úhlového rozložení čar a současně se hledají přibližné hodnoty mřížových parametrů na základě vzdáleností mezi vytypovanými čarami. Propočítávají se mezivoučinné vzdálenosti.

7 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE TEM

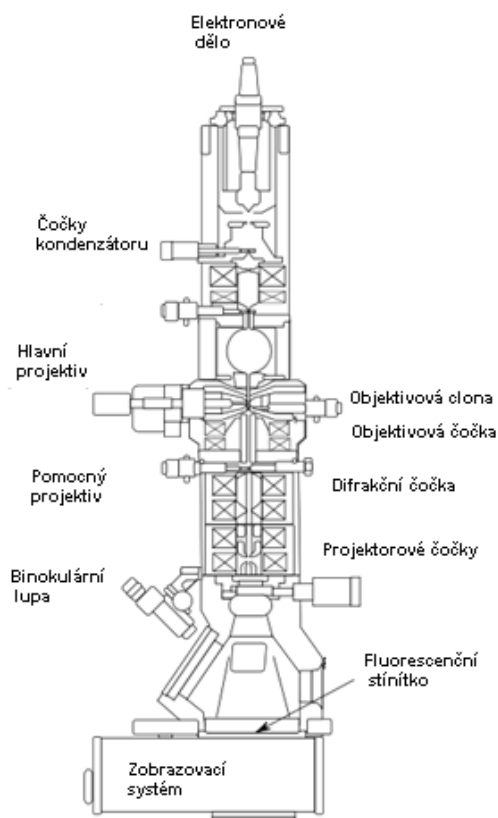
Transmisní elektronová mikroskopie je jednou z nejpoužívanějších experimentálních metod, bez kterých si současný materiálový výzkum neumíme představit. [25] Umožňuje nám pozorovat mikrostrukturu uvnitř materiálu v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení. Pomocí elektronové difrakce můžeme určit symetrii krystalové mřížky, a pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry, lze provést také analýzu chemického složení. [19]

7.1 Historie transmisní elektronové mikroskopie

Transmisní elektronový mikroskop byl vynalezen v roce 1930. Postarali se o to pánové Knoll a Ruska. K vynalezení přístroje je vedla především skutečnost, že dosud známý světelný mikroskop byl omezen malou rozlišovací schopností. [26] Ta se pohybovala v řádu setin μm . Transmisní elektronové mikroskopy tuto rozlišovací schopnost velmi rychle překonaly. Pomocí TEM bylo možné rozlišit detaily ve studovaném vzorku až na hodnotu pohybující se kolem 1 nm. První přístroj určený pro komerční využití byl sestaven v roce 1936. Původně byla transmisní elektronová mikroskopie využívána zejména v biologii a lékařství. V oblasti materiálového výzkumu byla TEM využita o něco později.

7.2 Transmisní elektronový mikroskop

Zdrojem proudu elektronů je kovová katoda, nejčastěji vyrobená z wolframu, která po rozžhavení vysílá elektrony urychlované elektrickým polem o napětí 50 až 200 kV. [25] Proud elektronů prochází elektronovou čočkou. Elektronovou čočku tvoří buď elektrické pole zvláštního kondenzátoru nebo magnetické pole cívky. Elektronová čočka soustřeďuje elektrony na pozorovaný předmět. Ten nazýváme preparát. Vrstva preparátu musí být velmi tenká, menší než $1\mu\text{m}$, aby nepohlcovala elektrony. [27] Proud elektronů potom prochází čočkou tzv. objektivem a vytvoří první elektronový obraz. Část tohoto obrazu se další elektronovou čočkou (projektivem) znovu zvětší. Výsledný obrazec je promítán na stínítko pokryté vrstvou luminoforu nebo je zachycen na fotografické desce či filmu.



Obr. 21 – Transmisní elektronový mikroskop

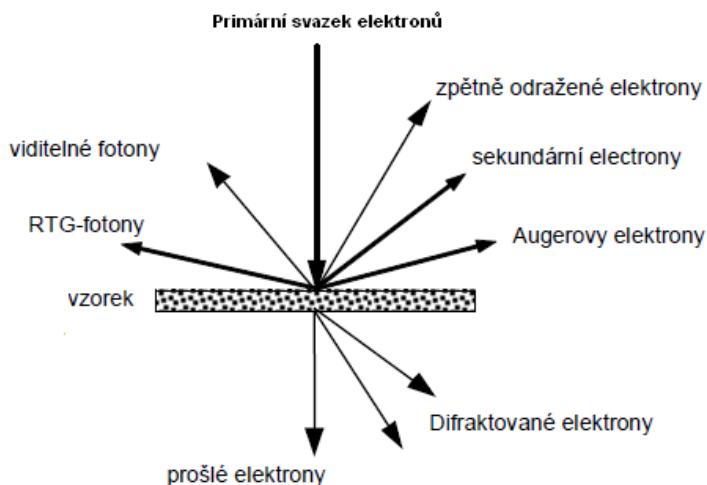
7.3 Základní fyzikální principy TEM

Mezi hlavní fyzikální principy transmisní elektronové mikroskopie patří interakce elektronů s materiálem, získávání difrakčních obrazců a vznik kontrastu.

7.3.1 Interakce elektronů s materiálem

Vzorek uložený v elektronovém mikroskopu je v podobě tenké folie ozařován elektrony. Tyto elektrony mají energii v řádu stovek kilowatt. Elektrony uvnitř vzorku podstupují pružné a nepružné interakce. Při pružném rozptylu elektrony interagují s elektrostatickým potenciálem atomových jader. [27] Tento potenciál odklání původní trajektorii elektronů a současně dochází ke změně hybnosti. Se změnou hybnosti je vždy spojena malá změna kinetické energie. Vzhledem k velkému rozdílu mezi hmotností atomu a hmotností pohybujícího elektronu je tato změna kinetické energie zanedbatelná. Při nepružném rozptylu primární elektrony interagují s elektronovým obalem. Přitom ztrácejí určité množství energie ΔE , předané vázaným elektronům.

Tyto vázané elektrony se tak přechodně nacházejí v excitovaném stavu. V tomto případě je přenos energie velmi významný. Částice v interakci mají totiž stejnou hmotnost i přesto, že uvažované množství energie ΔE je velmi malé v porovnání s energií dopadajícího svazku. [25]



Obr. 22 – Interakce elektronů s materiálem

7.3.2 Získávání difrakčních obrazců

Pokud je zkoumaný materiál krystalický, dochází na orientovaných krystalových rovinách k difrakci elektronů. [27] V případě, že elektronové paprsky dopadají rovnoběžně na vzorek, jsou svazky elektronů difraktovány na různých systémech krystalových rovin také rovnoběžně a jsou fokusovány objektivovou čočkou do bodů v zadní ohniskové rovině, ve které vytvářejí tzv. Fraunhoferův difrakční obraz. Tento obraz reprezentuje Fourierovu transformaci vlny, která vystupuje ze vzorku. [26]

7.3.3 Vznik kontrastu

Pro klasické zobrazení pomocí difrakčního kontrastu je používána malá objektivová clona, která vymezuje pouze jeden svazek elektronů. Tento svazek může být prošlý nebo difraktovaný. V případě použití velké objektivové clony dostáváme fázový interferenční kontrast. [27] Tímto způsobem je možné dosáhnout zobrazení krystalové mřížky vzorku v atomovém rozlišení. Přenos kontrastu mikroskopem však v případě interferenčního kontrastu není lineární. Tyto snímky je však nutné interpretovat pomocí počítačových simulací.

8 ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Pod pojmem mechanické vlastnosti polymerů se skrývají takové vlastnosti, které vykazují polymery vlivem působení vnějších mechanických sil. Mechanické vlastnosti závisí především na fázovém stavu polymerů, jejich teplotě, čase a na velikosti a směru působení vnějších sil. Mechanické vlastnosti polymerů získáváme za pomoci deformačních zkoušek, při kterých vyhodnocujeme vzájemný vztah čtyř proměnných veličin. Jedná se o napětí σ , relativní deformaci ε , teplotu T a čas t . [35]

8.1 Základní mechanické vlastnosti polymerů

8.1.1 Houževnatost materiálu

Houževnatost vyjadřuje množství práce nutné ke vzniku nového povrchu. Srovnání různých materiálů na základě číselných údajů získaných při mechanických zkouškách je však velmi složité. Pro materiály s velkou houževnatostí se totiž používají zkušební tělesa jiného tvaru než u materiálů s nižší houževnatostí. [28]

8.1.2 Tvrdost materiálu

Tvrdost materiálu by se dala definovat jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Jedná se o složitou veličinu, která souvisí jak s kvalitou povrchu, tak s vnitřními vlastnostmi polymeru.

8.1.3 Tuhost materiálu

Tuhost materiálu vyjadřuje sílu, kterou je nutno vynaložit pro deformaci tělesa v pružné oblasti deformací. Mírou této síly je modul pružnosti ve smyku a v tahu.

8.1.4 Pevnost materiálu

Pevnost je fyzikální vlastnost pevných látek, která vyjadřuje jejich odolnost vůči vnějším silám. U polymerů se liší v návaznosti na jejich molekulární i nadmolekulární strukturu. [9] Tvary tahových křivek se odlišují podle toho, zda se daný polymer se nachází v oblasti teplot pod či nad hodnotou teploty skelného přechodu T_g .

8.2 Rozdělení zkoušek mechanických vlastností polymerů

Při technickém použití polymerních materiálů nás obvykle zajímá jejich mechanická pevnost proti různým působením síly. Používané zkušební metody rozdělujeme do tří skupin: [28]

8.2.1 Mechanické zkoušky statické

Při statických mechanických zkouškách je materiál obvykle namáhán pomalu se měnícími silami. Síla se zvyšuje rovnoměrně, obvykle do okamžiku porušení zkušebního tělíska.

8.2.2 Mechanické zkoušky dynamické

U dynamických mechanických zkoušek se mění velikost působení zkušební síly buď rázem, nebo ve velmi krátkých časových úsecích. V některých případech je působení zkušební síly dlouhodobé, ale její velikost se mění periodicky v extrémně krátké době.

8.2.3 Mechanické zkoušky únavové

U únavových zkoušek se mechanické vlastnosti zkoušejí dlouhodobě za předepsaných podmínek časově proměnného namáhání, obvykle až do porušení materiálu. Pro jednotlivé druhy plastů tyto zkoušky bývají různé. [35] Mechanické zkoušky se obvykle neprovádí na samotné součásti, ale na zkušebních vzorcích předepsaného tvaru a rozměrů. [9]

8.3 Tahová zkouška

Jednou z nejdůležitějších zkoušek materiálu hodnotících jeho pevnost je tahová zkouška. Při zkoušce tahem je materiál namáhán silou tak, že dojde k jeho porušení. V případě izotropního materiálu by napětí po celém průřezu zkušebního tělesa bylo rozloženo rovnoměrně. V praxi se však izotropní stav nevyskytuje, vlastnosti plastů se v různých místech liší a tahové napětí je rozloženo nerovnoměrně. Vznikají tím smyková napětí. Jestliže budeme působit na průřez tělesa S silou F , bude osově napětí působící v průřezu zkušebního tělesa při tahové zkoušce. [6]

Průřez tělesa se nám při zkoušce však bude měnit až do okamžiku, kdy se dosáhne rovnováhy mezi deformací a napětím. Při dalším zatěžování síly se dostaneme do okamžiku, kdy se těleso přetrhne. Vzhledem k tomu, že se průřez tělesa se při zkoušce stále mění, je zjišťování skutečného napětí obtížné. [28] V praxi se obvykle pracuje s tak zvaným smluvním napětím R_{Pt} , což je síla vztažená na počáteční průřez zkušebního tělesa.

$$R_{Pt} = \frac{F_{\max}}{S_0} \quad (3)$$

Důležitým ukazatelem je poměrné prodloužení ε_t , které je dáno poměrem prostého prodloužení Δl_t k původní délce zkušebního tělíska l_0 .

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta l_t}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (4)$$

Poměrné prodloužení vyjádřené v procentech původní délky nazýváme tažností A:

$$A = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (5)$$

Kontrakce neboli zúžení průřezu φ_t je poměr zúžení tyče po přetržení k původnímu průřezu S_0 , vyjádřený v procentech:

$$\varphi_t = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100 \quad (6)$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Pro vypracování diplomové práce byly stanoveny následující zásady a cíle:

- 1) Zpracujte literární rešerši na dané téma.
- 2) Stanovte vliv radiačního síťování na polypropylen.
- 3) Stanovte strukturní změny polypropylenu.
- 4) Vyhodnoťte zjištěné skutečnosti a porovnejte.

Prvním cílem diplomové bylo vypracování teoretické části, která je tvořena literární rešerší. Tato část se nejprve zabývala problematikou fyzikální a chemické struktury polymerů a jejich síťování. Dále zde byla přiblížena oblast ionizujícího záření a jeho praktického využití. V další části práce byl popsán materiál polypropylen, jeho historie, struktura a vlastnosti. Poslední čtyři kapitoly se zabývaly metodami zkoušení radiačně zesíťovaného polypropylenu.

Další body zadání tvořily praktickou část diplomové práce. Jejím úkolem bylo stanovit vliv radiačního síťování na polypropylen, stanovení jeho strukturních změn a porovnání zjištěných skutečností. Na vzorcích radiačně zesíťovaného a původního polypropylenu byly provedeny následující zkoušky, které měli za úkol stanovit rozdíl mezi vlastnostmi těchto materiálů:

- 1) Zkouška zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle.
- 2) Stanovení krystalického podílu radiačně zesíťovaného polypropylenu z hustotních měření.
- 3) RTG difrakce.
- 4) Transmisní elektronová mikroskopie TEM.
- 5) Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC.
- 6) Mechanická zkouška tahem.

Na základě těchto zkoušek byly zjištěné skutečnosti vyhodnoceny a porovnány.

10 ZKUŠEBNÍ MATERIÁL

Jako zkušební materiál byl použit polypropylen. Jedná se o termoplastický polymer ze skupiny polyolefinů. Používá se v mnoha průmyslových odvětvích. PP křehne při nízkých teplotách, měkne o teplotách v rozmezí od 40 do 150 °C, kolem teplot v rozmezí od 160 do 170 °C se taví. Je odolný vůči olejům, organickým rozpouštědlům a alkoholům, dobře se rozpouští v xylenech či tetrahydronaftalenu. Polypropylen vyniká velmi dobrou chemickou a mechanickou odolností. V našem případě byl použit materiál V-PTS-CREALEN-EP-2300L1 * M800 natur vyroben firmou PTS-Marketing GmbH, která má sídlo v Německu. Jeho mechanické a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2.

Vlastnost	Jednotka	Norma	Hodnota
Fyzikální vlastnosti materiálu			
Hustota	g/cm ³	ISO 1183	0,9
Smrštění	%	ISO 294-4	neuveďeno
Absorbce vody (po dobu 24 hodin)	%	ISO 62	0,03
Absorbce vody (po nasycení)	%	ISO 62	0,033
Mechanické vlastnosti materiálu			
Vrubová houževnatost (IZOD)	KJ/m ²	ISO 180/A	7,7
Vrubová houževnatost (Charpy)	KJ/m ²	ISO 179-1/1eA	8,3
Modul pružnosti v tahu (1mm/min)	Mpa	ISO 527-1/-2	1100
Protažení při přetržení	%	ISO 527-1/-2	127
Rázová houževnatost	KJ/m ²	ISO 179-1/1eU	120
Ohybová pevnost	MPa	ISO 178	25

Tabulka 2 – Vlastnosti materiálu CREALEN-EP-2300L1 * M800 natur

11 MĚRNÉ JEDNOTKY TECHNIKY OZAŘOVÁNÍ

Požadované změny vlastností u radiačního sít'ování určuje v první řadě dávka ozáření, tzn. množství absorbované energie záření na měrnou jednotku hmoty. Jednotka intenzity záření je Gray (Gy), dříve používaná jednotka byla rad.

$$1\text{Gy} = 1 \text{ Joule/kg} = 100 \text{ rad} \quad (7)$$

Penetrace (hloubka pronikání) vysoce energetických elektronů popř. gama záření je závislá na jejich energii. Měrná jednotka energie je joule (J), dříve označovaná jako elektronvolt (eV).

$$1\text{MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J} \quad (8)$$

Výkon zdroje radioaktivního záření je charakterizován jeho aktivitou. Jednotkou je Becquerel [Bq]. Dříve byla používána jednotka Curie [Ci].

$$1\text{Bq} = 1 \text{ rozpad/s} \quad (9)$$

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

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

$$1\text{Gy/s} = 1\text{Watt/kg} = 0,36\text{Mrad/h} \quad (11)$$

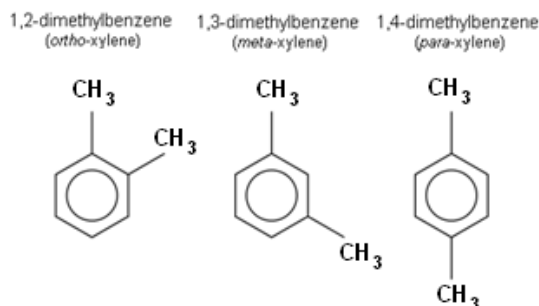
12 ZKOUŠKA ZESÍŤOVÁNÍ MATERIÁLU BOTNÁNÍM V ROZPOUŠTĚDLE

12.1 Botnání polymerů

Botnání polymerů je první fází rozpouštění, kdy molekuly rozpouštědla difundují do daného polymeru, avšak molekuly vysokomolekulární látky do rozpouštědla nedifundují. Botnáním gelů tedy rozumíme pohlcování nízkomolekulárního rozpouštědla daným systémem. Jsou známy dva základní typy botnání. Prvním typem je omezené botnání. Jedná se o botnání, které se zastaví ve stadiu elastického lyogelu. Druhým typem je botnání neomezené, které vede až k úplnému rozpuštění daného gelu. O typu botnání, který bude v materiálu probíhat, rozhoduje hlavně pevnost makromolekulární sítě. Menší vliv můžou mít i fyzikální podmínky, jako je teplota, tlak či přítomnost jiných rozpuštěných látek.

12.2 Rozpouštědlo

Jako rozpouštědlo pro zkoušku botnání polypropylenu byl zvolen Xylen. Xylen je obecný termín pro skupinu tří izomerů derivátů benzenu, které se liší vzájemnou pozicí methylových skupin na benzenovém kruhu. Technický xylen je směsí těchto izomerů a většinou obsahuje příměs malého množství ethylbenzenu. Využívá se hlavně v gumárenském a chemickém průmyslu. Jedná se o čirou, hořlavou, bezbarvou kapalinu nasládlého zápachu, získávanou rafinací ropy jako vedlejší produkt při disproportionaci toluenu. Chemické vlastnosti jednotlivých izomerů se liší. Teplota tání se pohybuje v rozmezí od 47,87 °C do 13,26 °C. Teplota varu všech izomerů dosahuje hodnoty 140°C. Hustota xylenů je přibližně 0,87 g/cm³. Xylen se používá jako rozpouštědlo v různých průmyslových odvětvích



Obr. 23 – Chemický vzorec pro xylen

12.3 Průběh zkoušky

Zkouška na botnání polypropylenu proběhla v laboratoři fakulty technologické na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně a jejím cílem bylo prokázat, zda byl polymer skutečně zesíťován. Měřicí aparaturu tvořil vaříč, skleněná nádoba naplněna rozpouštědlem a chladicí nádoba. Vzorky polypropylenu byly nejprve zváženy na vzduchu. Bylo provedeno 10 měření hmotnosti. Z těchto měření byla vypočtena průměrná hodnota hmotnosti materiálu na vzduchu a uvedena do tabulky. Vzorky byly ponořeny do nádoby s vařícím se xylenem. Teplota varu u xylenu je 140°C. Po 30 minutách varu byly vzorky zváženy a znovu ponořeny do vařícího se rozpouštědla. Stejný postup byl proveden po dalších 30 minutách. Výsledky byly uvedeny do tabulky a byl vypočítán stupeň nabotnání Q.

Číslo vzorku	Vzorek	Hmotnost vzorku na vzduchu [g]	Hmotnost po 30min [g]	Q	Hmotnost po 60min [g]	Q
I	PP 0 kGy	0,4878	0	0	0	0
II	PP 33 kGy	0,5237	1,8561	2,5442	2,6243	4,0111
III	PP 66 kGy	0,4363	1,2816	1,9374	1,9881	3,5567

Tabulka 3 – Zkouška zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle – 1. měření

Číslo vzorku	Vzorek	Hmotnost vzorku na vzduchu [g]	Hmotnost po 30min [g]	Q	Hmotnost po 60min [g]	Q
I	PP 0 kGy	0,4955	0	0	0	0
II	PP 33 kGy	0,4620	1,6815	2,6396	2,3362	4,0567
III	PP 66 kGy	0,3285	1,0975	2,3409	1,5253	3,6432
IV	PP 99 kGy	0,4159	1,1330	1,7242	1,6690	3,0130

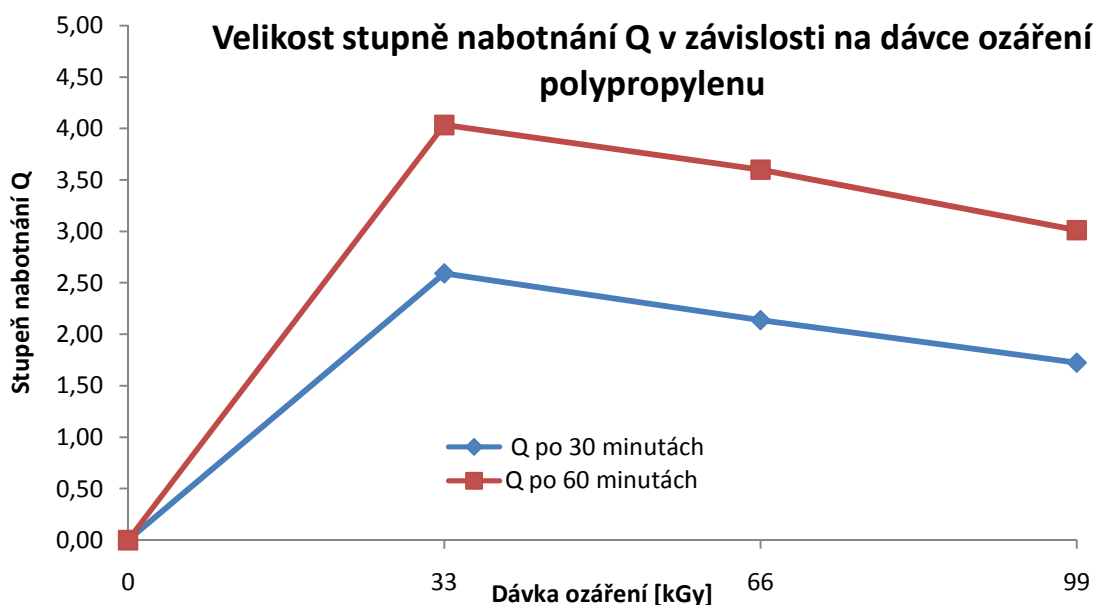
Tabulka 4 – Zkouška zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle – 2. Měření

12.4 Vyhodnocení zkoušky

Stupeň nabotnění je relativní přírůstek hmotnosti gelu při botnění. Je definovaný jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou suchého xerogelu. Xyrogel tvoří systém obsahující pouze zesíťovaný disperzní podíl. Vzniká odstraněním disperzního prostředí.

$$Q = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{m_0} \quad (12)$$

kde m_t je hmotnost botnajícího gelu v čase τ od počátku botnění, m_0 počáteční hmotnost xerogelu. Stupeň nabotnění je funkcí času. Je možno jej stanovit jako přírůstek hmotnosti vážením nebo měřením objemu pohlcené kapaliny ΔV . Hodnota ρ vyjadřuje hustota kapaliny. Měřením objemu lze sledovat kinetiku botnění až do případného dosažení rovnovážného stavu.



Graf 1 – Velikost stupně nabotnění Q v závislosti na dávce ozáření

Z grafu lze vyčíst velikost stupně nabotnění v závislosti na dávce ozáření. Neozářený vzorek polypropylenu byl po 60 minutách vaření v xylenu zcela rozpuštěn, zatímco ozářené vzorky v rozpouštědle nabotnaly. Z tohoto zjištění vyplývá, že ozářené vzorky jsou skutečně radiačně zesíťované. Na rozdíl od nemodifikovaného polypropylenu není radiačně zesíťovaný polypropylen rozpustný v rozpouštědlech. Z tabulky 4 vyplývá, že vzorek polypropylenu ozářen dávkou 90 kGy přijal nejmenší množství rozpouštědla a má největší hustotu sítě ze všech vzorků.

13 STANOVENÍ KRYSTALICKÉHO PODÍLU RADIAČNĚ ZESÍŤOVANÉHO POLYPROPYLENU Z HUSTOTNÍCH MĚŘENÍ

Polymery schopny vytvářet krystalickou strukturu obsahují vždy jistý podíl polymeru ve stavu amorfním. Semikrystalické polymery lze popsat jako složitý heterogenní systém s krystalickou a amorfni fází. Krystalická fáze je tvořena oblastí protažených nebo ohýbaných řetězců, které jsou k sobě pevně vázány. To znamená, že atomy mohou vykonávat jen vibrační pohyby z rovnovážné polohy. Krystality (uspořádané oblasti) jsou velmi tuhé a vyznačují se vysokým stupněm plošného nebo prostorového uspořádání. Polymerní řetězce mohou krystalizovat v krystalických soustavách do krystalické mřížky. Nově vznikající krystality však nemají tak ostré ohraničení a pevnou formu, jako je tomu u reálných nízkomolekulárních krystalů. Jedna makromolekula může být současně součástí více krystalitů. Na rozdíl od kovových materiálů krystalizují polymery převážně v méně symetrických soustavách. Krystalická fáze má vyšší hustotu a tuhost než fáze amorfni. V průběhu krystalizace vytváří polymer poměrně složité krystalické útvary, ve kterých jsou krystalické a amorfni oblasti navzájem propojeny. Amorfni fáze vytváří elasticky podíl v polymeru a určuje tak relaxační chování materiálu

13.1 Průběh experimentu

Pro experiment byla použita metoda hydrostatického vážení. Princip metody vychází z Archimédova zákona. Vzorek polymeru se zváží nejprve na vzduchu a potom v kapalině se známou hustotou jako je voda nebo etanol. Vážení by mělo probíhat v laboratorních podmínkách za stálé teploty okolí a na speciálním váhícím stole, který zajišťuje stabilitu přístroje. Hustota polymeru se zjišťuje z následujícího vztahu:

$$\rho = \frac{m_{\text{vzduch}} \cdot \rho_{\text{kapalina}}}{m_{\text{vzduch}} - m_{\text{kapalina}}} \quad (13)$$

Obsah krystalického podílu neboli krystalinita X může být ovlivněna řadou parametrů, ať už podmínkami krystalizace (teplota, čas a tlak), kopolymerací nebo orientací. Krystalinita se u hustotních měření stanovuje ze vztahu:

$$\rho = X \cdot \rho_C - (1 - X) \rho_A \quad (14)$$

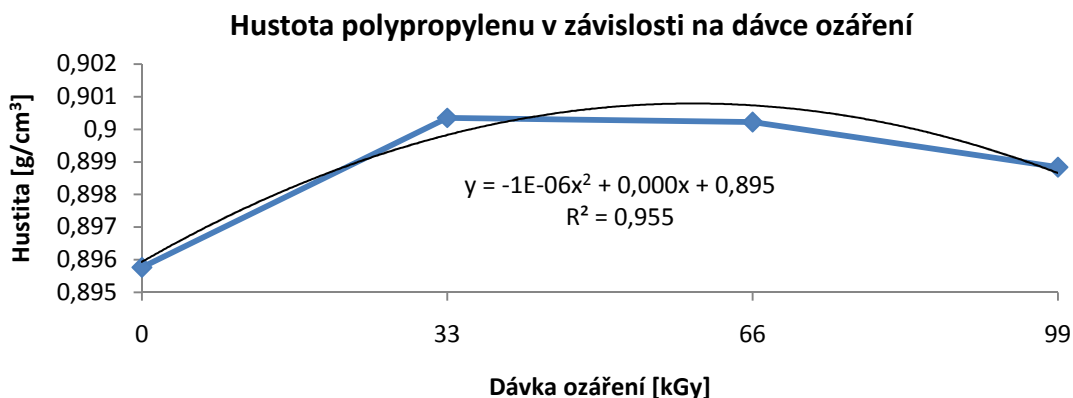
Pro výpočet krystalinity je potřeba znát hodnoty pro hustotu stoprocentně krystalického polymeru ρ_C a hustotu stoprocentně amorfního polymeru ρ_A . Tyto údaje lze vyčíst z odborné literatury. Pro polypropylen jsou v literatuře udávány hodnoty $\rho_C=932\text{ g/cm}^3$ a $\rho_A=853\text{ g/cm}^3$. [1]

13.2 Výsledky experimentu

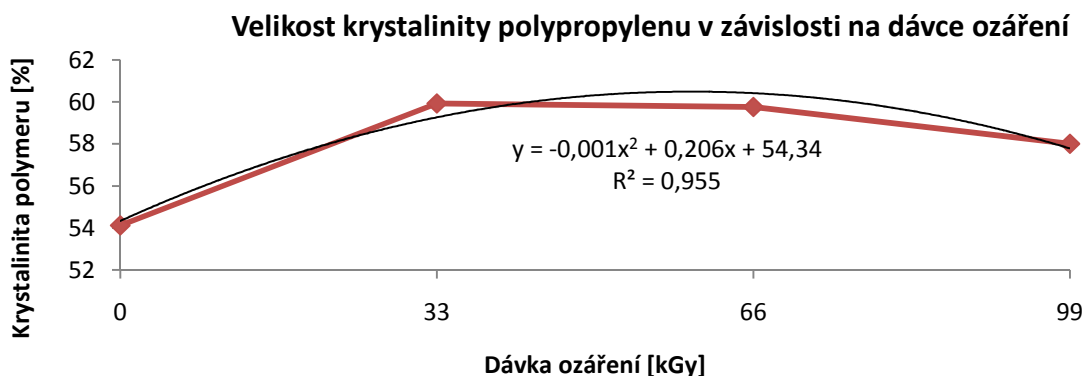
	Vzorek							
	I		II		III		IV	
	PP 0 kGy		PP 33 kGy		PP 66 kGy		PP 99 kGy	
Číslo měření	m_{vzduch} [g]	m_{ethanol} [g]	m_{vzduch} [g]	m_{ethanol} [g]	m_{vzduch} [g]	m_{ethanol} [g]	m_{vzduch} [g]	m_{ethanol} [g]
1	0,4872	0,0567	0,5244	0,0636	0,4363	0,0530	0,3386	0,0409
2	0,4872	0,0584	0,5244	0,0646	0,4364	0,0540	0,3385	0,0412
3	0,4872	0,0587	0,5244	0,0650	0,4362	0,0535	0,3385	0,0413
4	0,4871	0,0581	0,5244	0,0648	0,4363	0,0539	0,3385	0,0413
5	0,4871	0,0583	0,5245	0,0647	0,4363	0,0539	0,3385	0,0414
6	0,4872	0,0580	0,5244	0,0649	0,4362	0,0540	0,3384	0,0412
7	0,4872	0,0577	0,5244	0,0648	0,4362	0,0538	0,3385	0,0413
8	0,4872	0,0577	0,5244	0,0644	0,4362	0,0538	0,3385	0,0413
9	0,4872	0,0578	0,5244	0,0650	0,4362	0,0538	0,3385	0,0413
10	0,4872	0,0576	0,5244	0,0650	0,4362	0,0538	0,3385	0,0413
Rozptyl hodnot	1,60E-09	2,72E-07	9,00E-10	1,64E-07	4,50E-09	8,05E-08	2,00E-09	1,65E-08
Směrodatná odchylka	4,00E-05	5,22E-04	3,00E-05	4,04E-04	6,71E-05	2,84E-04	4,47E-05	1,28E-04
Medián	0,4872	0,0579	0,5244	0,0648	0,4362	0,0538	0,3385	0,0413
Aritmetický průměr	0,4872	0,0579	0,5244	0,0647	0,4363	0,0538	0,3385	0,0413
Hustota [g/cm ³]	0,8958		0,9003		0,9002		0,8988	
Krystalinita X [%]	0,5412		0,5993		0,5977		0,5802	

Tabulka 5 – Hodnoty a výsledky zkoušky hustotního měření

13.3 Vyhodnocení zkoušky



Graf 2 – Hustota polypropylenu v závislosti na dávce ozáření



Graf 3 – Velikost krystalinity polypropylenu v závislosti na dávce ozáření

Bylo provedeno měření u čtyř vzorků polypropylenu. Každé měření hmotnosti bylo provedeno desetkrát. Tyto hodnoty byly zprůměrovány. Aritmetický průměr sloužil k výpočtu hustoty materiálu a jeho krystalinity. Měření probíhalo v laboratoři univerzity Tomáše Bati ve Zlíně na přístroji KERN ABT – A01. Před začátkem měření byl přístroj kalibrován, aby nedocházelo k nepřesnostem měření. Teplota v místnosti při měření činila 20°C. Vzhledem k povaze výsledků a jejich podobnosti lze předpokládat, že byly ovlivněny chybou měření a jejich vypovídací hodnota je velmi malá. Z provedených měření tedy nelze přesně určit velikost krystalinity polypropylenu v závislosti na dávce ozáření ani závislost velikosti hustoty materiálu na dávce ozáření.

14 RTG DIFRAKCE

14.1 Průběh experimentu

Pro zkoušku materiálu RTG byly použity zkušební tělíška pro mechanickou zkoušku tahovou o tloušťce 3,85 mm. Širokoúhlové difrakční záznamy byly měřeny v rozmezí 2θ 5 až 30° na odraz při teplotě místnosti 23°C na přístroji PANalytical (vyroben v Nizozemí) s použitím $\text{CuK}\alpha$ záření filtrovaného niklovým filtrem. Rychlost měření byla $0,05^\circ 2\theta$ za 5 sekund. Záznamy byly vyhodnocovány pomocí software X'pert HighScore. Krystalinita [X, %] byla stanovena pozorováním ploch amorfního a krystalického podílu měřeného vzorku. Velikost krystalitů byla stanovena pomocí Sherrerovy rovnice z poloviční šířky reflexu 110. Jako standart byla použita kyselina teraftalová.

$$L_{hk} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

L_{hk} – velikost krystalitů, λ - vlnová délka, β šířka v polovině maximální intenzity peaku, θ - difrakční úhel.

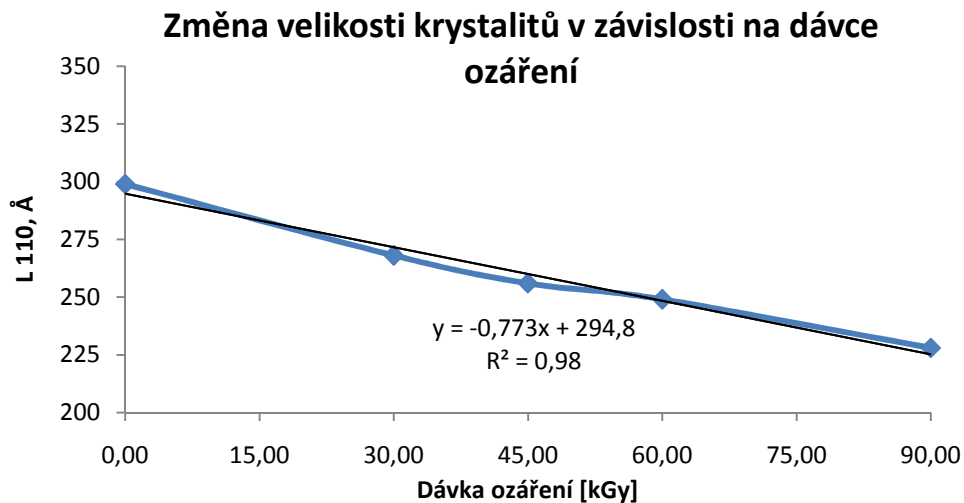
Pro ověření správnosti software bylo provedeno kontrolní měření. Pro kontrolní měření byly nejprve vytištěny grafy RTG difrakce. Z grafů bylo odstraněno pozadí měření a byl vystřižen. Výstřižek byl zvážen na laboratorní váze s přesností 0,001 gramů. Všechny výstřižky byly zváženy 10x a z výsledných hodnot byl vypočten aritmetický průměr. Následně byl z výstřižků odstraněn amorfní podíl a následovalo nové vážení. Z rozdílů hmotností výstřižků s amorfní fází a bez amorfní fáze byla vypočtena krystalinita vzorků. Byl zhotoven graf závislosti krystalinity na dávce ozáření. Výsledky zkušební metody lze brát jen orientačně, nicméně potvrdily správnost softwarového výpočtu a zkušební měření tedy splnilo svůj účel.

14.2 Výsledky experimentu

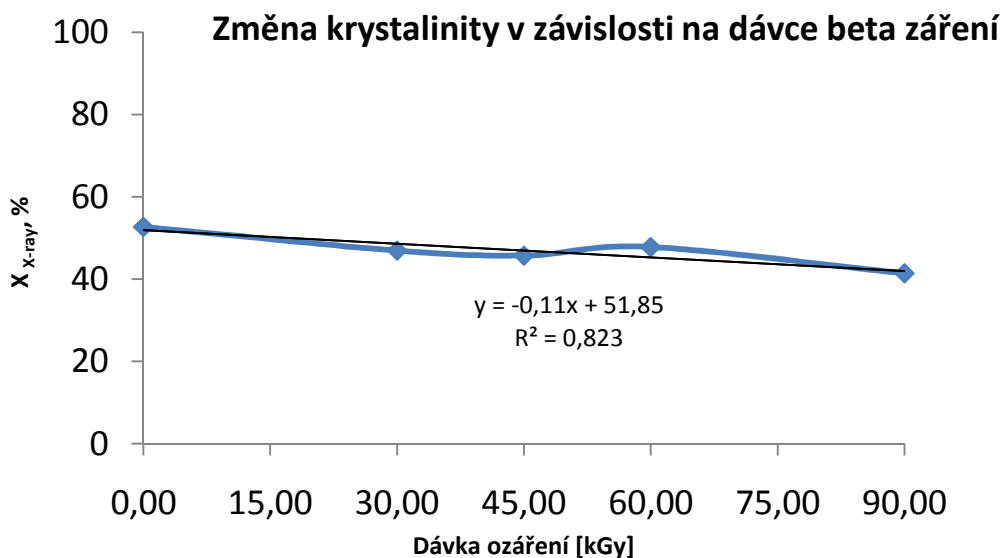
Materiál	Vzorek	X _{X-ray} , %	L ₁₁₀ , Å
PP neozářen	I	51,4	335
	II	54	298
	III	49,2	264
Aritmetický průměr		51,53	299,00
Směrodatná odchylka		1,96	28,99
Medián		51,40	298,00
PP ozářen 33 kGy	I	44	205
	II	49,8	325
	III	-	274
Aritmetický průměr		46,90	268,00
Směrodatná odchylka		2,90	49,17
Medián		46,90	274,00
PP ozářen 45 kGy	I	48,5	269
	II	42,9	-
	III	-	283
	IV	-	216
Aritmetický průměr		42,90	249,50
Směrodatná odchylka		0,00	33,50
Medián		42,90	249,50
PP ozářen 66 kGy	I	48	-
	II	47,6	265
	III	49	233
Aritmetický průměr		48,20	249,00
Směrodatná odchylka		0,59	16,00
Medián		48,00	249,00
PP ozářen 99 kGy	I	40,8	189
	II	42,9	207
	III	-	289
Aritmetický průměr		41,85	228,33
Směrodatná odchylka		1,05	43,52
Medián		41,85	207,00

Tabulka 6 – Výsledky experimentu

14.3 Vyhodnocení experimentu



Graf 4 – Změna velikosti krystalitů v závislosti na dávce ozáření



Graf 5 – Změna krystalinity v závislosti na dávce beta záření

Z výsledků experimentu vyplývá, že velikost krystalitů v závislosti na dávce ozáření klesá. Klesá i hodnota krystalinity v závislosti na dávce ozáření. Velikost dávky ozáření tedy hraje významnou roli a má značný vliv na chemickou strukturu materiálu.

15 ZKOUMÁNÍ STRUKTURY POMOCÍ TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

15.1 Průběh experimentu

Pro zkoumání strukturních vlastností polypropylenu pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo potřeba nejprve připravit vzorky. Ze zkušebních tělísek určených pro mechanickou zkoušku tahovou byly nařezány na malé čtverečky o rozměru 9,75 x 9,75 mm. Vzorky byly popsány, aby nedošlo k záměně. Nejprve se takto připravené vzorky podrobily procesu selektivního leptání. Do 85 % roztoku H_3PO_4 bylo přidáno 1 hmotnostní procento $KMnO_4$. $KMnO_4$ byl nejprve rozetřen na prášek a postupně přidáván do roztoku po malých částech. Vzorek, který byl před ponořením do roztoku odmaštěn v acetyleny, byl leptán 10 minut. Po vytažení byl vzorek osušen ve filtračním papíru a následně promýván 30 minut pod proudem tekoucí vody. Po promytí vodou byl vzorek na 5 minut ponořen v H_2O_2 a poté byl opláchnut ve vodě a acetonu. Dále bylo potřeba získání repliky vzorku. Nejprve byl povrch vzorku pokoven zlatem. Po pokovení povrchu následovalo stínování uhlíkem a pokapání vzorku polyakrylovou kyselinou PAK. Poté byla replika vzorku stržena a polyakrylátová kyselina PAK rozpuštěna. Replika byla nabrána na měděnou síťku. Takto připravená replika byla zkoumána na transmisním elektronovém mikroskopu (Tesla BM 500, Česká republika).



Obr. 24 – Transmisní elektronový mikroskop TESLA BM 500

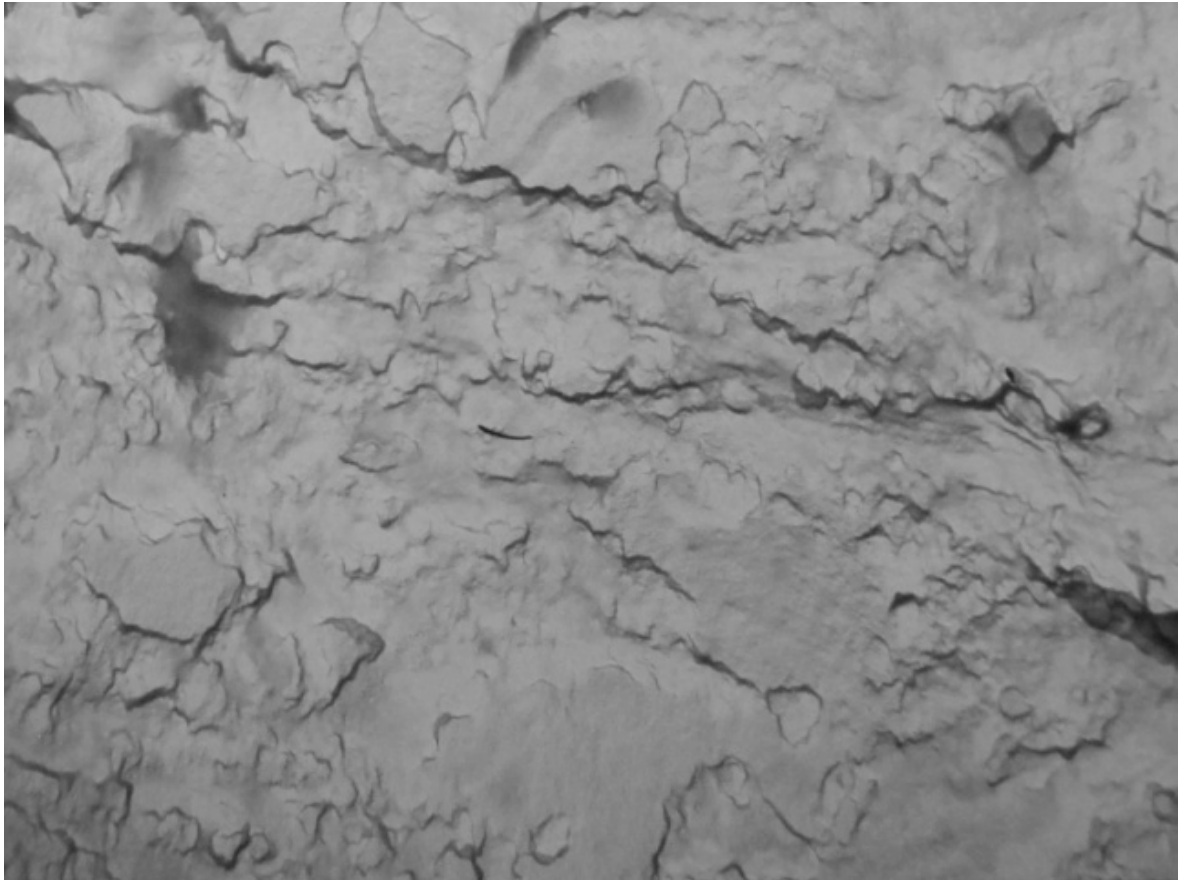
15.2 Vyhodnocení experimentu

15.2.1 Polypropylen neozářený, zvětšeno 1000x



Obr. 25 – Struktura povrchu neozářenéhoisotaktického PP

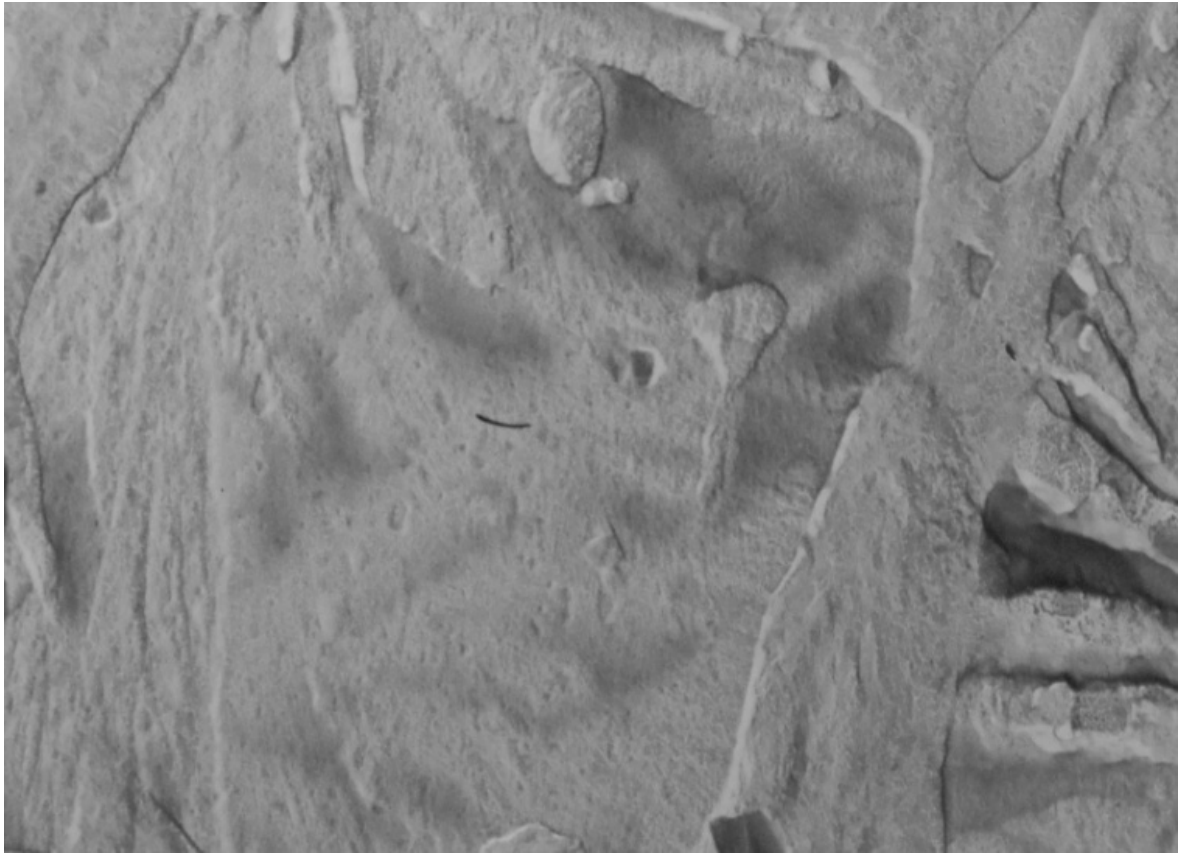
Na obrázku můžeme pozorovat strukturu povrchu neozářeného polypropylenu. Je zde velké množství pravidelných kulovitých útvarů, které zřejmě odpovídají sférolitům, které jsou od sebe vzdálené v pravidelných intervalech.

15.2.2 Polypropylen ozářen dávkou 30 kGy, zvětšeno 1000x

Obr. 26 – Polypropylen ozářen dávkou 30 kGy, zvětšeno 1000x

Obrázek 25 znázorňuje povrch radiačně zesíťovaného polypropylenu ozářeného dávkou 30 kGy. Lze na něm vidět několik malých nepravidelných útvarů. Zbytek povrchu tvoří narušená lamelární struktura.

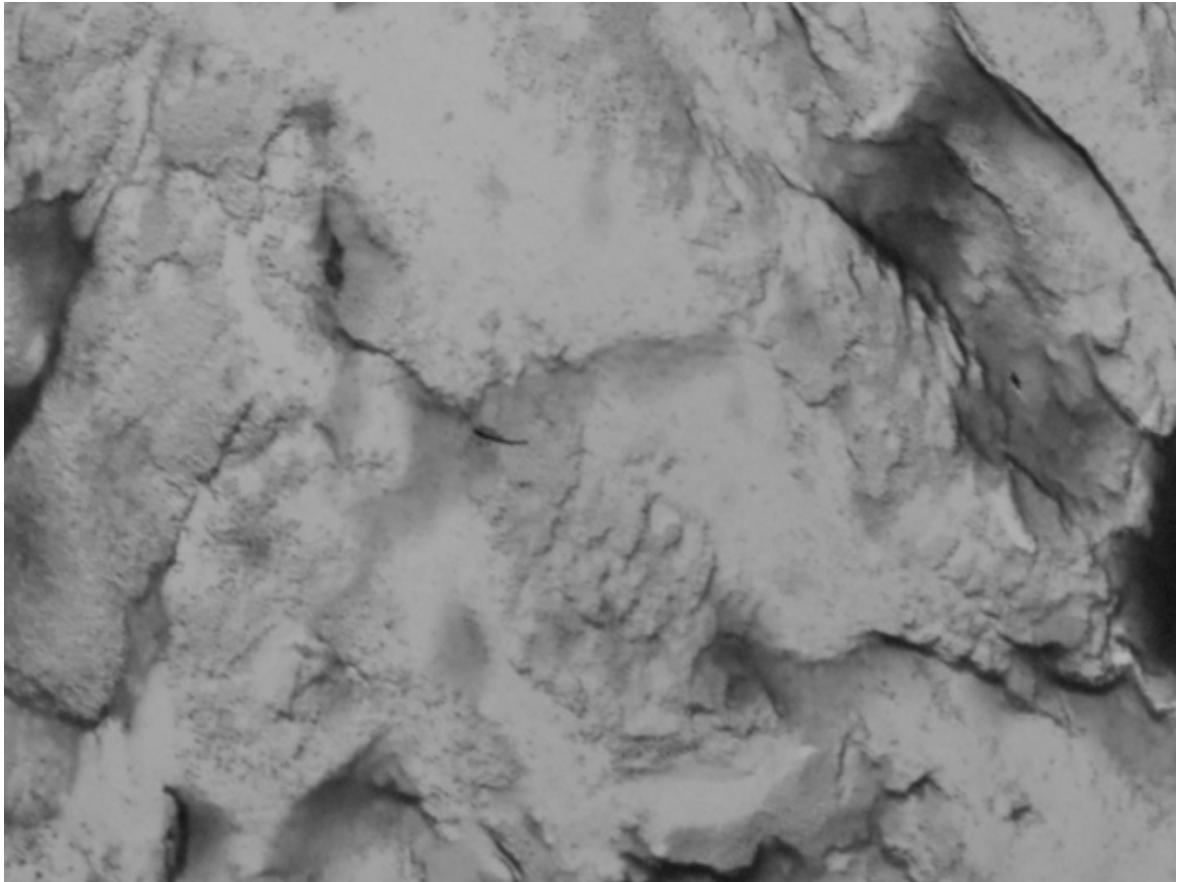
15.2.3 Polypropylen ozářen dávkou 60 kGy, zvětšeno 1000x



Obr. 27 – Polypropylen ozářen dávkou 60 kGy, zvětšeno 1000x

Ze struktury polypropylenu ozářeného dávkou 60 kGy, který je na obrázku 27, lze vysledovat postupný úbytek kulovitých útvarů nebo jejich různých deformací. Zbytek plochy tvoří narušená lamelární struktura.

15.2.4 Polypropylen ozářen dávkou 90 kGy, zvětšeno 1000x



Obr. 28 – Polypropylen ozářen dávkou 90 kGy, zvětšeno 1000x

Na obrázku 28 se nachází struktura radiačně zesíťovaného polypropylenu ozářeného dávkou 90 kGy. Z obrázku je patrné, že kulovité útvary, pravděpodobně sférolity, již zcela vymizely, a po celé ploše je možno pozorovat jen porušenou lamelární strukturu. Ze zjištěných faktů lze konstatovat, že s přibývajícím dávkou ozáření mizí pravidelné kulovité útvary a povrch materiálu je tvořen porušenou lamelární strukturou.

16 DSC

16.1 Průběh experimentu

Měření vlastností metodou diferenciální skenovací kalorimetrie probíhalo na přístroji TA INDUSTRIES Q100, vyrobeném v USA. Před samotným měřením byly připraveny zkušební vzorky. Příprava vzorků spočívala v jejich nařezání na drobné částičky tak, aby se jejich hmotnost pohybovala v rozmezí od 5 do 10 mg. Tyto částičky byly následně zváženy a nalisovány do hliníkových pánviček. Takto připravené vzorky byly připraveny na vložení do měřicího přístroje spolu s vzorkem referenčním. Jako inertní atmosféra byl použit dusík.

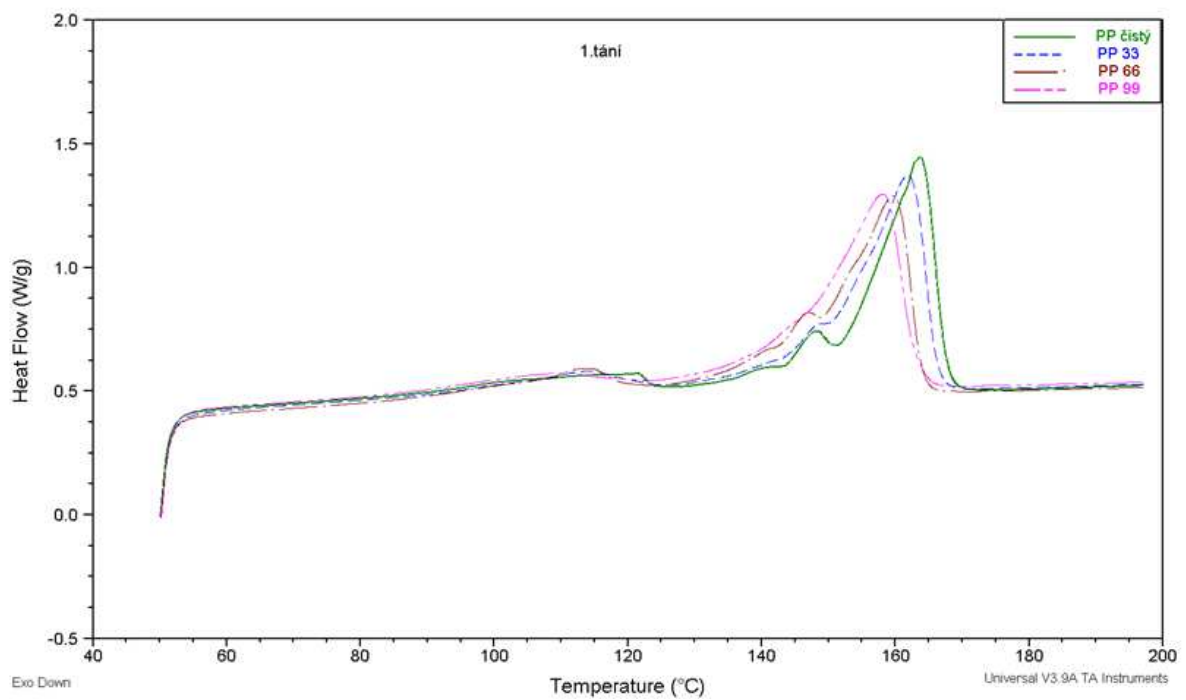
16.1.1 Podmínky experimentu a jeho průběh

Počáteční teplota měření byla nastavena na 50°C, konečná teplota na 200°C: Rychlost ohřevu činila 10°C/min. a průběh měření měl tři fáze. V první fázi byl po vyhřátí přístroje na počáteční teplotu vzorek ohříván na teplotu 200 °C, na které zůstal 2 minuty. Po uplynutí této doby byl vzorek plynule ochlazován, až na počáteční teplotu měření. Zde zůstal opět 2 minuty a poté byl opět plynule ohříván až na konečnou teplotu.

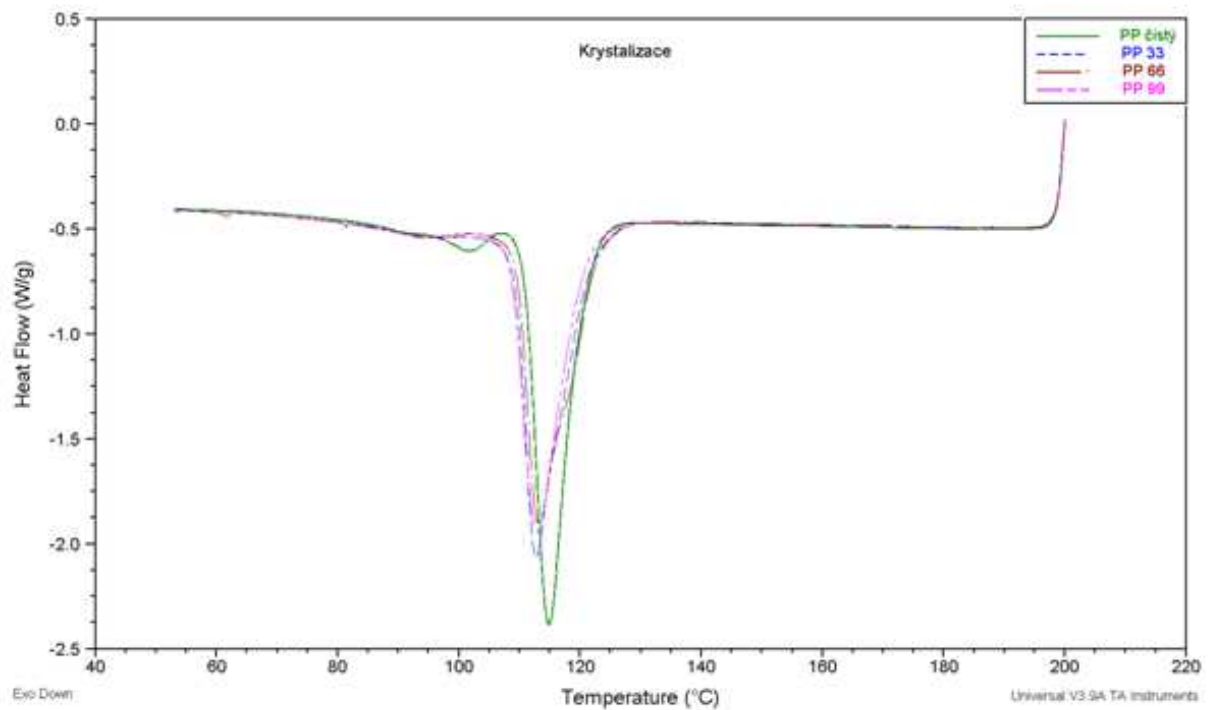
16.2 Výsledky experimentu

Dávka ozáření [kGy]	Hmotnost vzorku [mg]	1.Tání		
		Teplota tání [°C]	Tepelný tok [J/g]	Šířka tání [°C]
0	6,7640	163,66	0,9467	9,48
33	6,7190	161,89	0,8674	10,8
66	6,7070	159,64	0,8008	11,1
99	6,6800	157,97	0,7853	11,84
Dávka ozáření [kGy]	Hmotnost vzorku [mg]	Krystalizace		
		Teplota tání [°C]	Tepelný tok [J/g]	Šířka tání [°C]
0	6,7640	114,94	-1,924	5,67
33	6,7190	112,75	-1,605	6,98
66	6,7070	113,17	-1,456	8,04
99	6,6800	112,99	-1,479	7,01
Dávka ozáření [kGy]	Hmotnost vzorku [mg]	2. Tání		
		Teplota krystalizace [°C]	Tepelný tok [J/g]	Šířka krystalizace [°C]
0	6,7640	161,44	0,9717	8,33
33	6,7190	159,95	0,8305	10,39
66	6,7070	157,49	0,7738	11,4
99	6,6800	155,96	0,7481	11,9

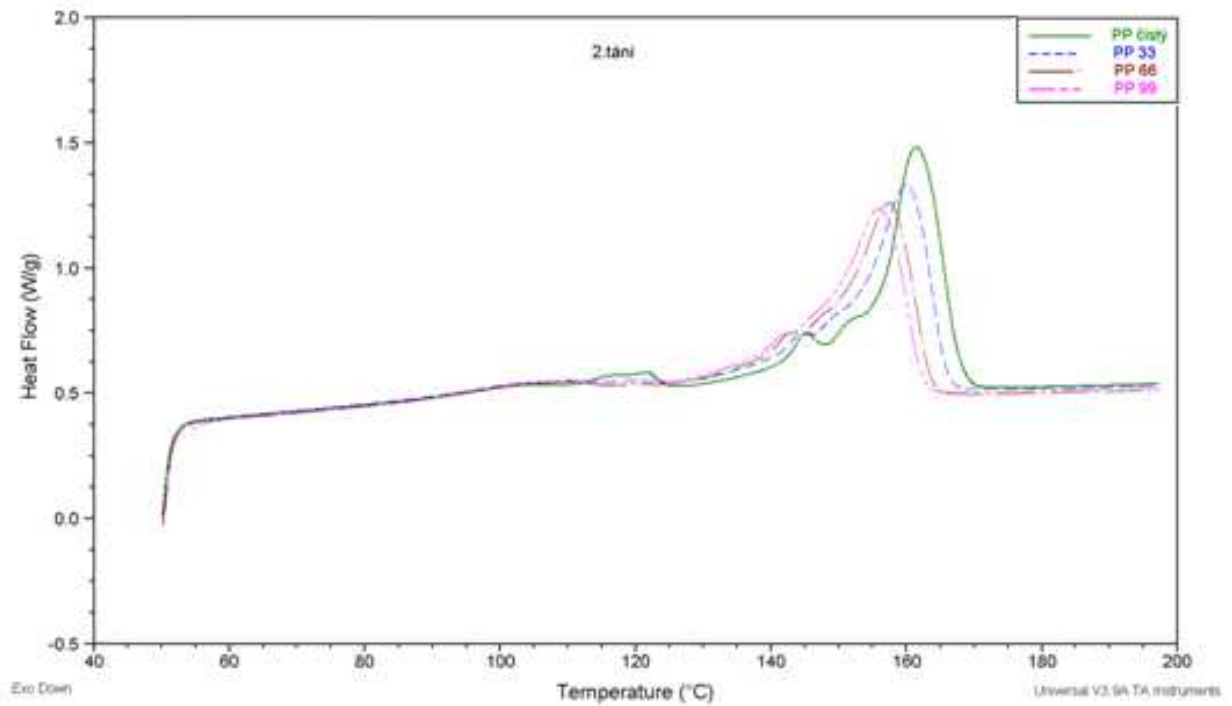
Tabulka 7 – Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie



Graf 6 – Průběh 1. tání při diferenciální skenovací kalorimetrii



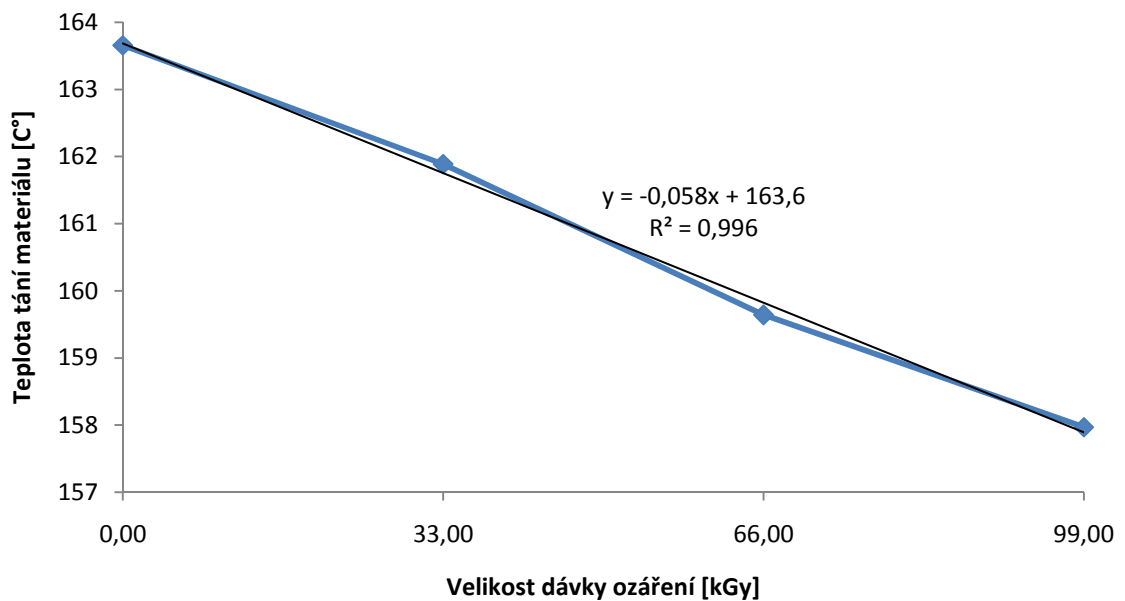
Graf 7 – Průběh krystalizace při diferenciální skenovací kalorimetrii



Graf 8 – Průběh 1. tání při diferenciální skenovací kalorimetrii

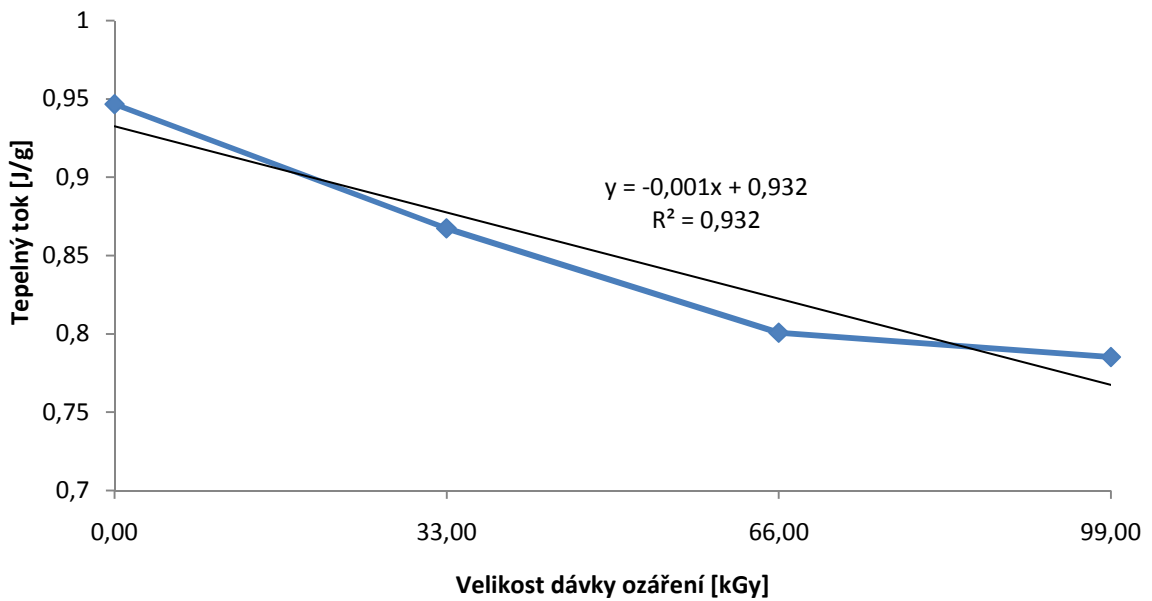
16.3 Vyhodnocení experimentu

Velikost teploty tání v závislosti na velikosti dávky ozáření u 1. tání materiálu



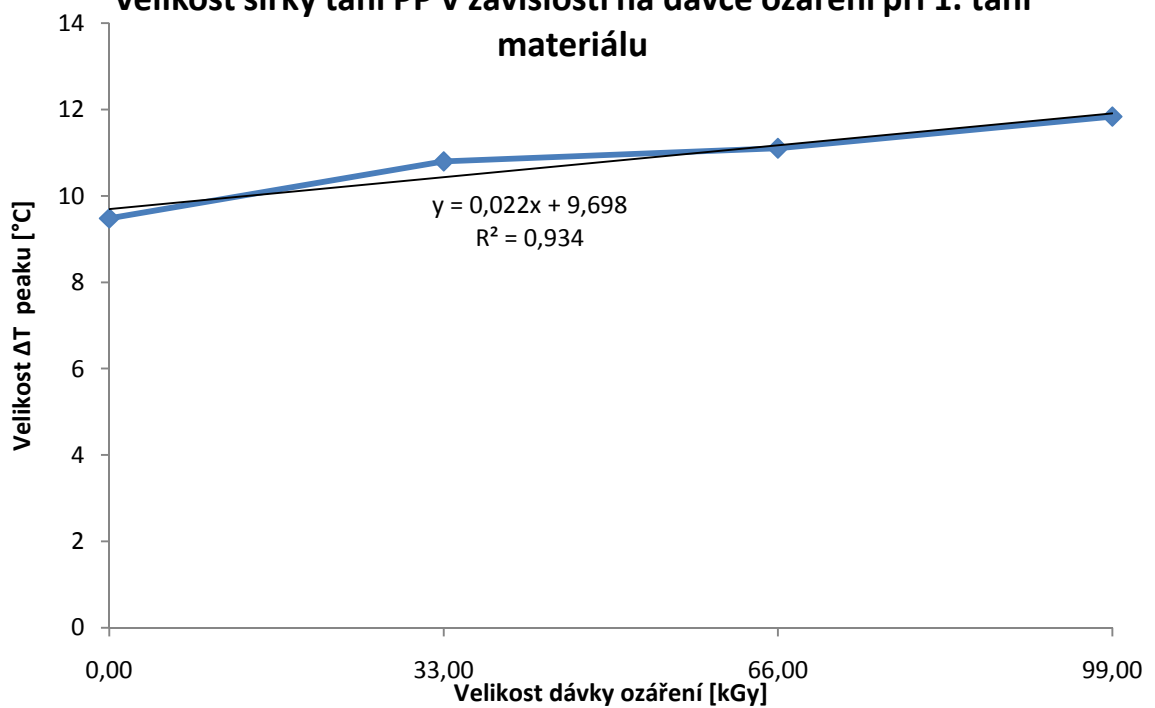
Graf 9 – Závislost teploty tání na dávce ozáření při 1. tání materiálu

Velikost tepelného toku v závislosti na dávce ozáření u 1. tání materiálu

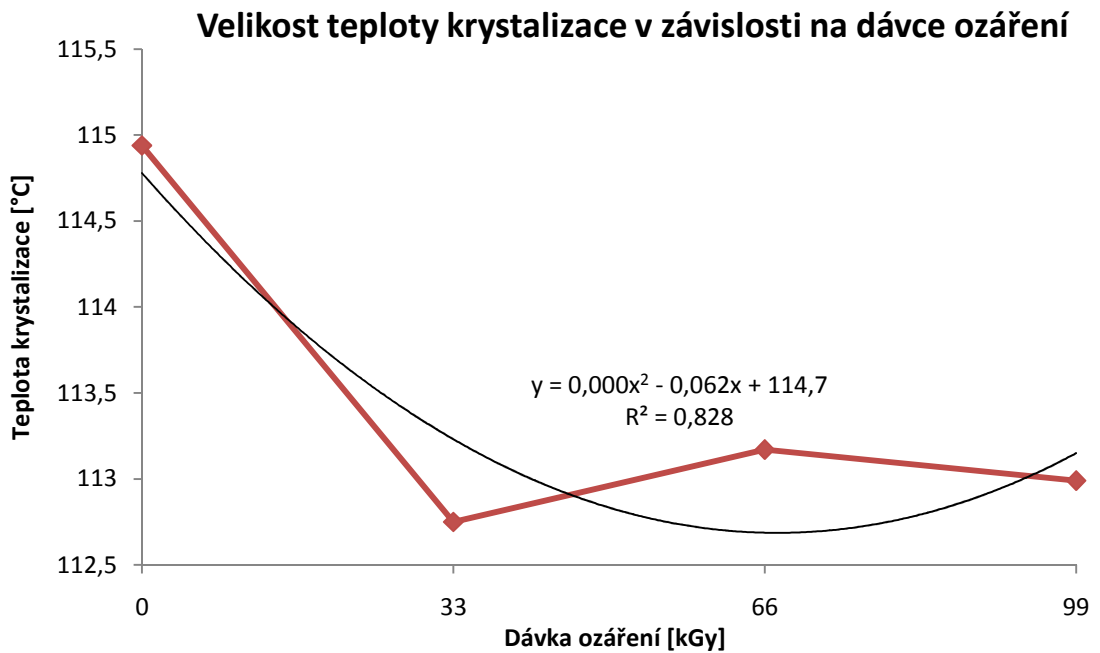


Graf 10 – Velikost tepelného toku v závislosti na dávce ozáření při 1. tání PP

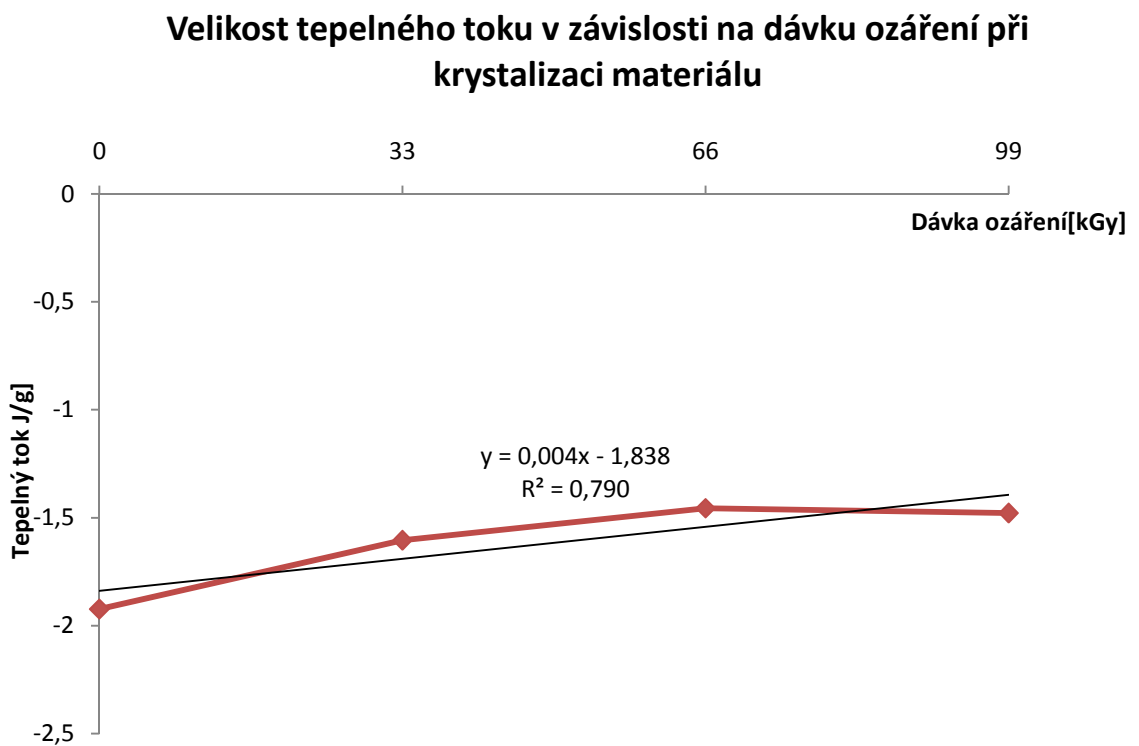
Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání materiálu



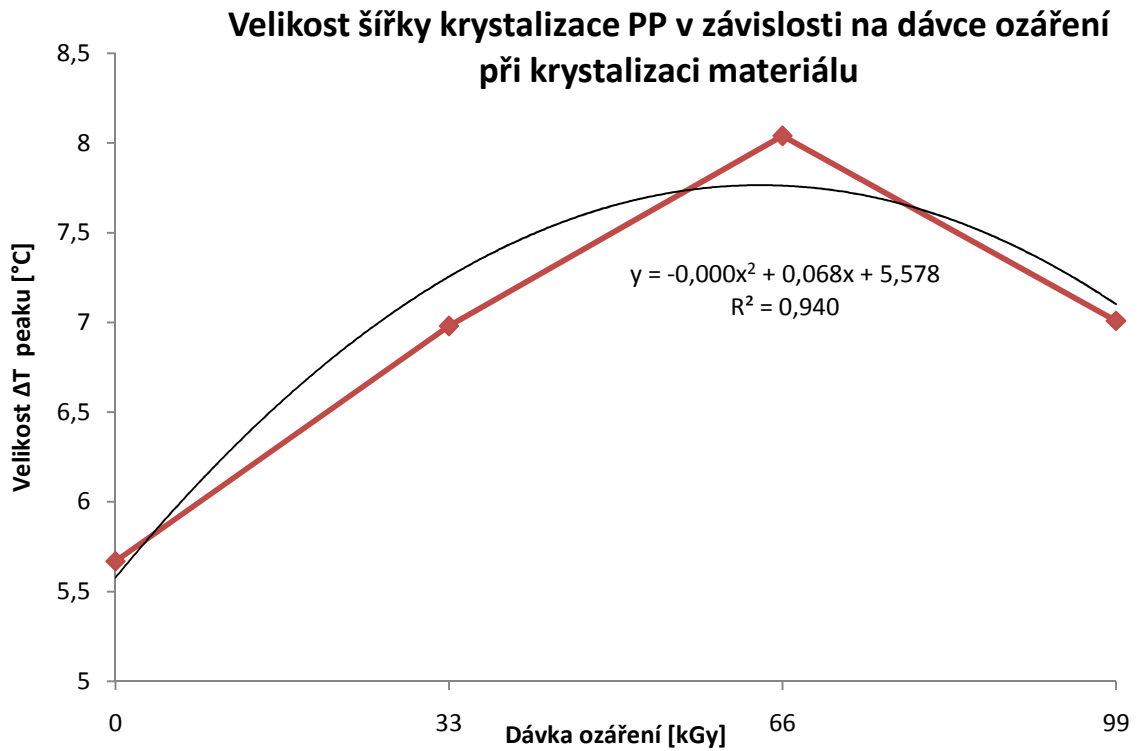
Graf 11 – Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání PP



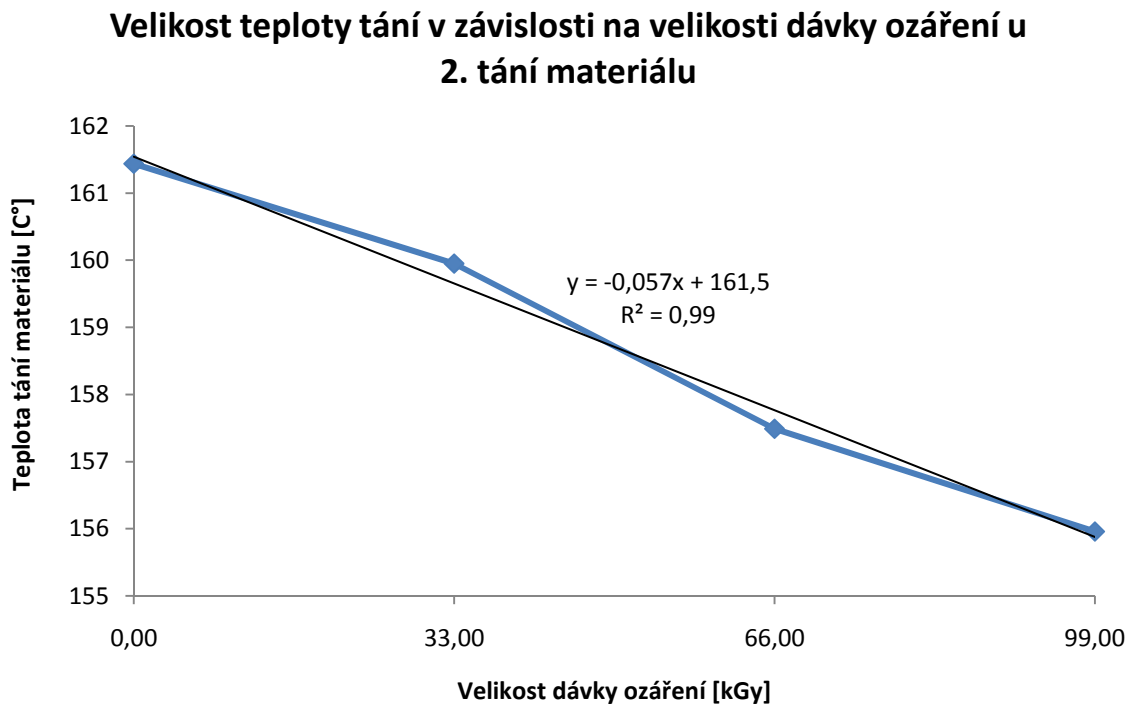
Graf 12 – Velikost teploty krystalizace v závislosti na dávce ozáření



Graf 13 – Hodnota tepelného toku v závislosti na dávce ozáření při krystalizaci

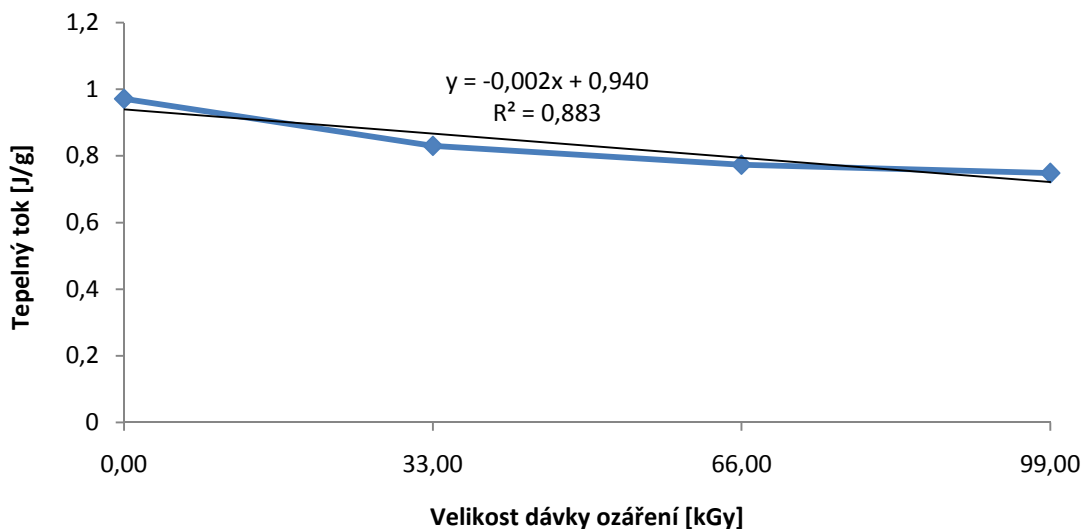


Graf 14 – Velikost šířky krystalizace PP v závislosti na dávce ozáření



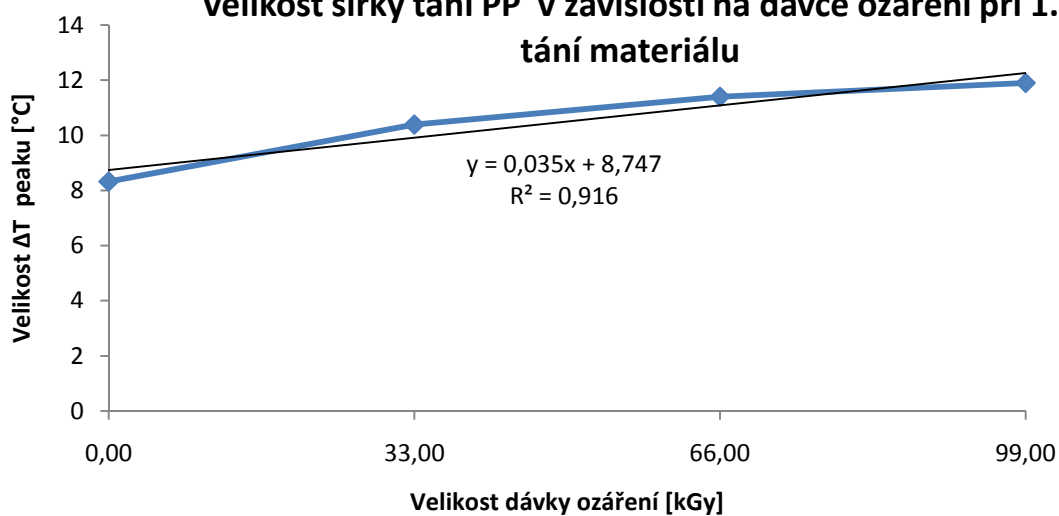
Graf 15 – Velikost teploty tání v závislosti na velikosti dávky ozáření u 2. tání PP

Velikost tepelného toku v závislosti na dávce ozáření u 2. tání materiálu



Graf 16 – Velikost tepelného toku v závislosti na dávce ozáření u 2. tání materiálu

Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání materiálu



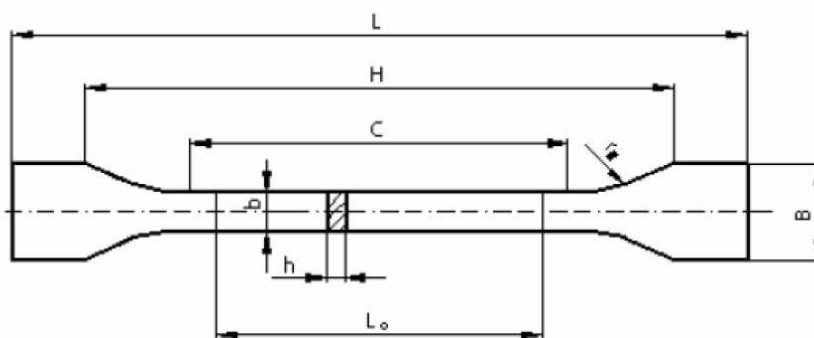
Graf 17 – Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání materiálu

Z výsledků diferenciální skenovací kalorimetrie bylo zjištěno, že velikost teploty tání i krystalizace klesají v závislosti na zvyšující se dávce ozáření, což je dáno klesající velikostí krystalitů a klesající krystalinitou materiálu. Toto zjištění koresponduje s výsledky zjištěnými RTG difrakcí. Hodnota šířky tání PP se při zvyšující se dávce ozáření zvyšuje, což odpovídá menším krystalitům. Velikost tepelného toku materiálu se u tání materiálu zvyšuje, zatímco u krystalizace materiálu je tepelný tok v závislosti na dávce ozáření nižší. Při 1. tání materiálu byla smazána předešlá tepelná historie.

17 MECHANICKÁ ZKOUŠKA MATERIÁLU TAHEM

17.1 Průběh mechanické tahové zkoušky

Mechanická zkouška materiálu tahem je nejrozšířenější statická zkouška, která se provádí prakticky u všech technických materiálů. Zkouška byla provedena dle platné normy ČSN EN ISO 527-1 Plasty-Stanovení tahových vlastností. Uvedená norma udává všeobecné zásady pro stanovení tahových vlastností plastů a kompozitních materiálů za definovaných podmínek a klade požadavky na použité zařízení, tvar zkušebního tělesa parametry provedení zkoušky. Tahová zkouška spočívá v namáhání zkušebního tělesa tahem při stanovené rychlosti deformace za účelem určení charakteristik mechanických vlastností. Vyhodnocení základních mechanických vlastností se provádí z grafického záznamu zkoušky. Charakteristický tvar tahové křivky a statisticky zpracované smluvní hodnoty představují výsledky tahové zkoušky. Zkoušky byly prováděny při rychlosti oddalování čelistí zkušebního stroje $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, při teplotě 23°C . Šířka a tloušťka vzorku byla změřena posuvným měřidlem. Bylo provedeno 10 měření u každého vzorku a jako vstupní parametr byl zadán aritmetický průměr. V průběhu měření byla trvale měřena síla a prodloužení zkušebního tělesa. Pro vyhodnocení mechanického chování všech vyrobených zkušebních těles bylo použito univerzálního zkušebního stroje ZWICK 1456.



Obr. 29 – Tvar a rozměry zkušebního tělesa

L – celková délka, H – počáteční vzdálenost čelistí, C – délka pracovní části, B – šířka upínací hlavy, h – tloušťka tělíska, L_0 – počáteční měřená délka, b – šířka pracovní části tělíska, r_1 – poloměr zakřivení

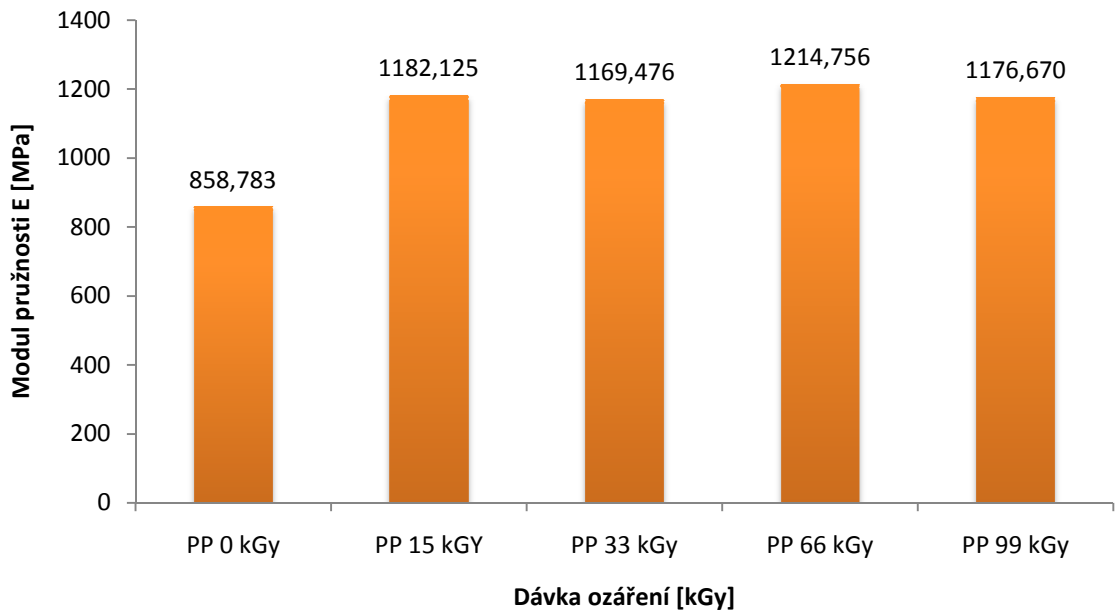
17.2 Výsledky měření

Číslo měření	a (mm)	b (mm)	σ_m (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)
PP 0 kGy					
1	3,85	9,75	22,42	858,10	14,12
2	3,85	9,75	22,31	864,99	14,00
3	3,85	9,75	22,89	877,13	11,83
4	3,85	9,75	22,44	834,91	12,58
Vyhodnocení měření					
s	0,00	0,00	0,22	15,37	0,97
M	3,85	9,75	22,43	861,55	13,29
X	3,85	9,75	22,52	858,78	13,13
PP 15 kGy					
1	3,85	9,75	27,14	1173,59	9,38
2	3,85	9,75	26,81	1190,66	9,69
Statistické vyhodnocení měření					
s	0,00	0,00	0,16	8,53	0,15
M	3,85	9,75	26,98	1182,13	9,54
X	3,85	9,75	26,98	1182,13	9,54
PP 33 kGy					
1	3,85	9,75	26,54	1143,86	9,81
2	3,85	9,75	26,95	1209,86	11,34
3	3,85	9,75	26,76	1228,37	10,52
4	3,85	9,75	26,16	1182,64	11,46
5	3,85	9,75	25,80	1082,65	11,22
Statistické vyhodnocení měření					
s	0,00	0,00	0,41	51,90	0,62
M	3,85	9,75	26,54	1182,64	11,22
X	3,85	9,75	26,44	1169,48	10,87
PP 66 kGy					
1	3,85	9,75	28,57	1273,64	9,59
2	3,85	9,75	27,55	1187,67	11,32
3	3,85	9,75	26,53	1169,25	9,77
4	3,85	9,75	27,95	1251,10	10,69
5	3,85	9,75	26,47	1192,12	11,47
Statistické vyhodnocení měření					
s	0,00	0,00	0,81	40,26	0,77
M	3,85	9,75	27,55	1192,12	10,69
X	3,85	9,75	27,41	1214,76	10,57
PP 99 kGy					
1	3,85	9,75	27,75	1210,71	12,47
2	3,85	9,75	26,42	1134,35	10,94
3	3,85	9,75	27,07	1184,95	11,52
Statistické vyhodnocení měření					
s	0,00	0,00	0,54	31,72	0,63
M	3,85	9,75	27,07	1184,95	11,52
X	3,85	9,75	27,08	1176,67	11,64

Tabulka 8 – Vyhodnocení mechanické tahové zkoušky

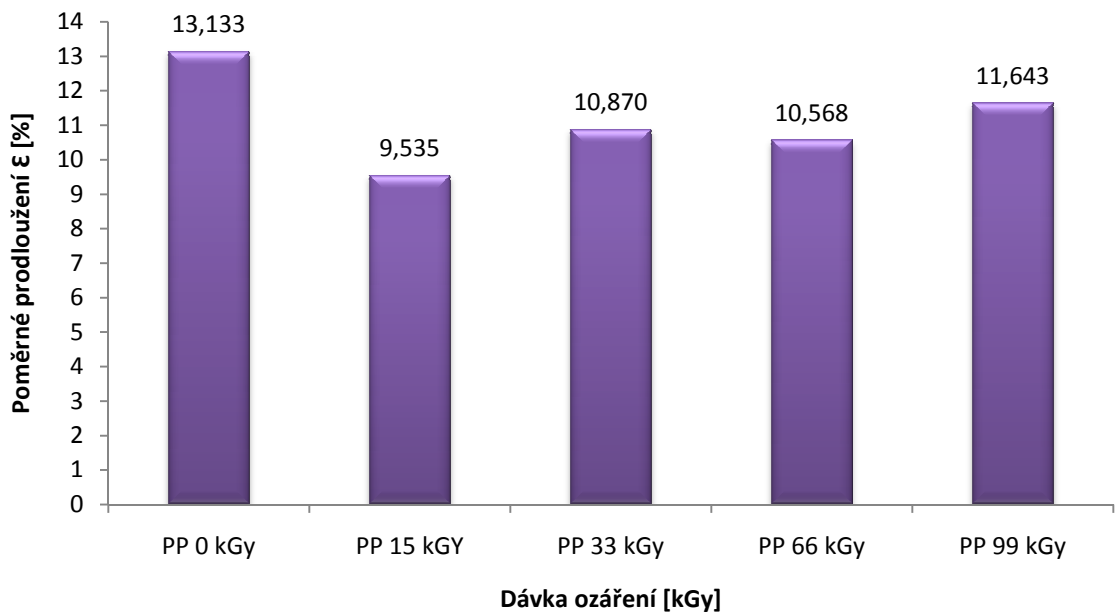
17.3 Vyhodnocení mechanické tahové zkoušky

Závislost modulu pružnosti v tahu na velikosti dávky ozáření u polypropylenu

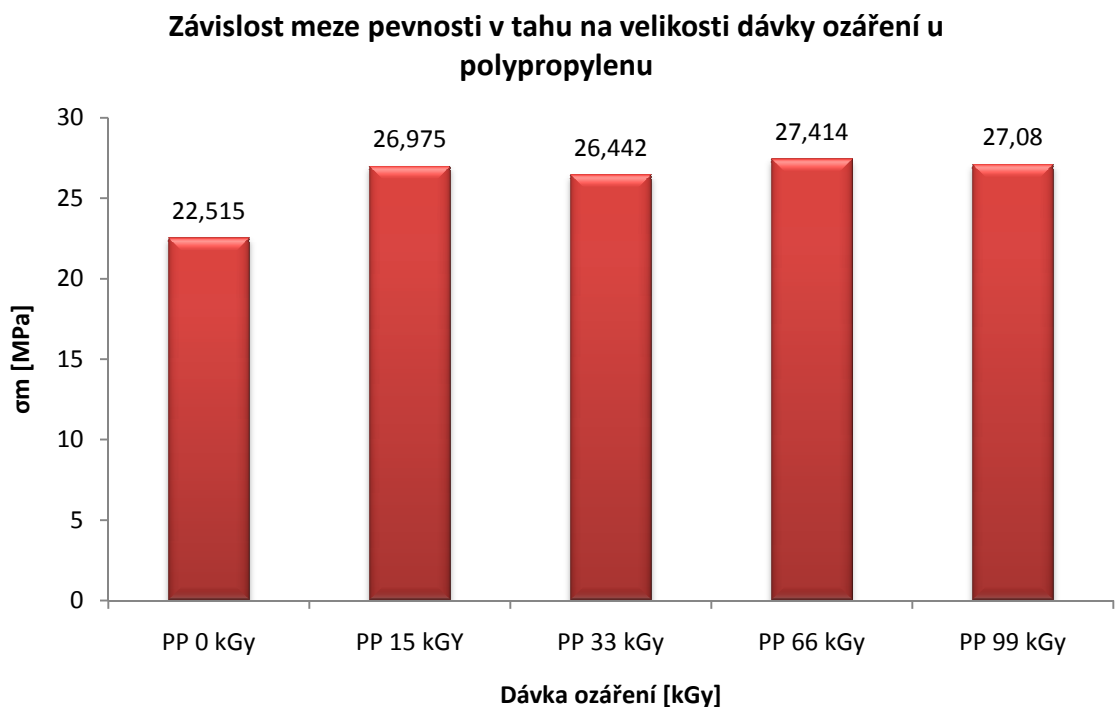


Graf 18 – Závislost modulu pružnosti v tahu na velikosti dávky ozáření

Závislost poměrného prodloužení na velikosti dávky ozáření u polypropylenu



Graf 19 – Závislost poměrného prodloužení na dávce ozáření materiálu



Graf 20 – Závislost meze pevnosti v tahu na velikosti dávky ozáření PP

Z naměřených dat je patrné, že radiačně zesíťovaný polypropylen má vyšší hodnotu modulu pružnosti v tahu E než nezesíťovaný materiál. Modul pružnosti vyjadřuje míru odporu materiálu vůči deformaci a obecně platí, že u materiálů s vyšším modulem pružnosti potřebují k dosažení určité deformace vyšší hodnotu napětí než materiály s nižší hodnotou modulu pružnosti. Mez pevnosti v tahu u radiačně zesíťovaného materiálu taktéž vzrostl. Mez pevnosti určuje maximální hodnotu normálového napětí, při které ještě není porušena celistvost materiálu a vypočítá se jako podíl deformující síly F a průřezu kolmého řezu S , na který tato síla působí. Naopak hodnota poměrného prodloužení materiálu u radiačně zesíťovaného materiálu klesla. Výsledky mechanické tahové zkoušky prokázaly, že radiačně zesíťovaný materiál dosahuje lepších mechanických vlastností, než materiál nezesíťovaný. Rozhodující vliv na materiál měla dávka ozáření 15 kGy, další zvyšování dávky ozáření nehrálo pro změnu mechanických vlastností významnou roli.

18 STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Pro statistické vyhodnocování získaných dat byly použity následující vztahy

Aritmetický průměr je statistická veličina, která v jistém smyslu vyjadřuje typickou hodnotu popisující soubor mnoha hodnot. Značí se \bar{X} a je definován jako suma z naměřených výsledků n podělena jejich počtem.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (16)$$

Rozptyl hodnot, značený σ^2 , je definován jako střední hodnota kvadrátu odchylek od střední hodnoty, kde x_i jsou hodnoty, kterých může náhodná veličina X nabývat, $E(X)$ je střední hodnota veličiny X .

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - E(X))^2 \quad (17)$$

Odchylku od střední hodnoty, která má rozměr stejný jako náhodná veličina, zachycuje **směrodatná odchylka** σ .

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (18)$$

Medián je hodnota, která dělí řadu podle velikosti seřazených výsledků na dvě stejně početné poloviny. Medián patří mezi míry centrální tendence. Platí, že nejméně 50 % hodnot je menších nebo rovných a nejméně 50 % hodnot je větších nebo rovných mediánu.

U grafů byla provedena regresní analýza. Všechny statistické veličiny byly vyhodnoceny v software Minitab 15.

ZÁVĚR

Náplní diplomové práce bylo zkoumání vlastností radiačně zesíťovaného isotaktického polypropylenu. Vzorky byly ozářeny ve firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG Industries, se sídlem v německém městě. Saal a. d. Donau. K dispozici pro měření vlastností byly vzorky ozářené dávkami asi 15, 33, 45, 66 a 99 kGy. Dále byl k dispozici vzorek neozářeného materiálu. Vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v materiálovém listu, který je přiložen k diplomkové práci. Vzorky byly podrobeny zkoušce zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle, byl stanoven krystalický podíl radiačně zesíťovaného polypropylenu z hustotních měření, které bylo provedeno na laboratorních hustotních vahách. Bylo provedeno měření materiálových vlastností rentgenovou diffrakcí a diferenciální skenovací kalorimetrií. Dále byly pořízeny snímky struktury povrchů jednotlivých materiálů za pomoci transmisní elektronové mikroskopie a byly vyhodnoceny základní mechanické vlastnosti materiálů z mechanické zkoušky tahové provedené na trhacím stroji ZWICK 1456.

Nejprve byl materiál testován na rozpustnost v xylenu. Z výsledků měření bylo prokázáno, že ozářené vzorky polypropylenu skutečně zesíťovali a nabotnaly, zatímco neozářený materiál byl ve vroucím xylenu rozpuštěn. Z grafu závislosti stupně zesíťování Q na dávce ozáření vyplývá, že s přibývajícím intenzitou ozáření materiál přijímá menší množství rozpouštědla a má tedy vyšší hustotu sítě. Z měření materiálových vlastností rentgenovou diffrakcí byly zjištěny následující závěry: velikost krystalitů v závislosti na dávce ozáření klesá a klesá i velikost krystalinity materiálu.

Měření vlastností na hustotních vahách je metoda, která umožňuje stanovit stupeň krystalizace a její princip spočívá v rozdílné hustotě amorfni a krystalické fáze. Tato velmi citlivá metoda je velmi často využívána v průmyslové praxi, kde se používá zejména pro kontrolu technologických parametrů a sleduje nežádoucí hustotní změny. Právě citlivost této metody se bohužel projevila při laboratorním měření na hustotních vahách a vzhledem k faktu, že výsledky byly zatíženy chybou měření, je jejich vypovídací hodnota velmi malá.

Dále byla provedena zkouška vlastností materiálů na diferenciálním skenovacím kalorimetru TA INDUSTRIES Q100, kde byl materiál dvakrát roztaven a jednou proběhla jeho krystalizace. Při prvním tání materiálu byla smazána předešlá tepelná historie. Z DSC měření bylo zjištěno, že velikost teploty tání i krystalizace klesají v závislosti na zvyšující se dávce ozáření. Tento fakt je dán klesající velikostí krystalitů a klesající krystalinitou materiálu. ΔT na peaku neboli šířka tání (krystalizace) se při zvyšující se dávce ozáření zvyšuje, což odpovídá tvorbě menších krystalů. Velikost teploty tání materiálu se u tání materiálu snižuje stejně jako u krystalizace materiálu.

Ze snímků pořízených z elektronového mikroskopu plyne, že se zvyšující dávkou ozáření se mění struktura povrchu materiálu. Zatímco u neozářeného materiálu můžeme pozorovat pravidelné kulovité útvary, které pravděpodobně odpovídají sférolitům, s postupně se zvyšující dávkou ozáření tyto útvary mizí a struktura povrchu je tvořena pouze narušenou lamelární strukturou. Jako poslední bylo provedeno měření mechanických vlastností materiálu na trhacím stroji a výsledky mechanické prokázaly, že radiačně zesíťovaný materiál dosahuje lepších mechanických vlastností, jako je modul pružnosti E nebo mez pevnosti, než materiál nezesíťovaný. Rozhodující vliv na materiál měla dávka ozáření 15 kGy, další zvyšování dávky ozáření nehrálo pro změnu mechanických vlastností významnou roli.

Z provedených experimentů lze vyhodnotit radiační síťování polypropylenu jako velmi vhodnou metodu pro zlepšení jeho vlastností. Radiačně zesíťovaný polypropylen dosahuje lepších vlastností než materiál původní a mohl by v průmyslu nahradit některé dražší materiály.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, J. *Polymery: Výroba, struktura a použití*. 2. vyd. Brno: Sobotáles, 1993. 528 s. ISBN 80-901570-4-1.
- [2] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 3 vyd. Praha: VŠCHT, 2011. 276 s. ISBN 978-80-7080-788.
- [3] EDWARD P. MOORE, J. *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser Gardner Publishers, 1996, 419 s., ISBN 1569902089.
- [4] MLEZIVA, J., KÁKAL, J. *Základy makromolekulární chemie*. Praha, SNTL/Alfa, 1986.
- [5] BGS - *Beta-Gamma-Service* [online, cit. 2011-12-12], Dostupný z WWW: <<http://www.bgs.de>>
- [6] MEISSNER, B., ZILVAR. *Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, 1. vyd. Praha SNTL, 1987, 308s.
- [7] RYBNIKÁŘ, F. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha: STNL - Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 420 s.
- [8] RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie I*, Brno:VUT. 1987.
- [9] VESELÝ, K. *Polymery*, 1. Vyd. Brno: ČSPCH, 1992. 178 s. ISBN 80- 02- 5009517.
- [10] KRATOCHVÍL, B., ŠVORČÍK, V., VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha:VŠCHT, 2005, 191 s. ISBN 8 - 7080 – 568 - 4
- [11] DROBNÝ, G. *Radiation Technology for Polymers*, 2. vyd. CRC Press, 2010, 307 s., ISBN: 1420094041.
- [12] *Crosslinking in Materials Science, Technical Applications*, Springer, 2005, 237s. , ISBN: 3540258315.
- [13] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 2007, 207 s., ISBN 978-80-7080-662-3.
- [14] *Diferenciální skenovací kalorimetrie, 2011*, Katedra strojírenské technologie, TUL Liberec [online, cit. 2012-03-15], Dostupný z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf>
- [15] BLAŽEK, A. *Termická analýza*, 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1972. 296 p. ISBN 04-626-72.

- [16]. CHIN, S. L., LAMBROPOULOS, P. *Multiphoton Ionization of Atoms*, Academic Press, 1984, 288 s., ISBN: 0121727807.
- [17] *Encyklopedie energie-radioaktivní záření*, Energy web,[online, cit. 2012-02-07], Dostupný z WWW < <http://www.energyweb.cz>>
- [18] *Fyzika atomového jádra* [online, cit. 2012-01-14], Dostupný z WWW: <<http://www.atomovejadro.wz.cz>>
- [19] EGERTON, F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3. vyd. Springer, 2011, 503 s., ISBN 144199582X.
- [20] GAUGLITZ, G. *Handbook Of Spectroscopy*, 1. vyd. Wiley-VCH Verlag GmbH 2003, 1156 s., ISBN 3527297820.
- [21] PINKAS, J., LOSOS, Z.: *Termická analýza*. [online, cit. 2012-02-02]. Dostupný z WWW: <http://sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha8_Termanal.pdf>
- [22] CROMPTON, T. R. *Characterization of polymers*, 1.vyd. Smithers Rapra Technology, 2008, 492 s., ISBN 1847351239.
- [23] CAPEK, I. *Physical Properties of Polymers*, Springer, 1995, 277 s., ISBN 3540587047.
- [24] BHATTACHYRIA, A. *Polymer Grafting and Crosslinking*, 1. vyd. Wiley, 2011, 342 s. ISBN 0470404655.
- [25]. MICHLER, G. H. *Electron Microscopy of Polymers*, Springer, 1. vyd. 2008, 493 s., ISBN: 3540363505.
- [26] REIMER, L.; KOHL, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5. vyd. Springer , 2008, 606 s., ISBN: 0387400931.
- [27] WILLIAMS, D, CARTER, B. *Transmission Electron Microscopy: Textbook for Materials Science*, Springer, 2009, 779 s., ISBN: 0387765026.
- [28] VOLTĚCH. D.: *Kovové materiály*, 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN. 80-7080-600-1.
- [29] ROBERT WOODS, J.,PIKAEV, K. *Applied radiation chemistry: Radiation Processing*. New York: John Wiley and Sons, 1994. ISBN 0-471-54452-3.
- [30] STEPHEN DAVIDSON, R. *Exploring the Science technology and Applications of UV. and E.B. Curing*. London: Sita Technology Limited, 1999. ISBN 0947798412.

- [31] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 1. vyd. 1956, 519 s., ASIN: B0012KQ73Q.
- [32] WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, 1990, 381 s., ISBN: 0486663175.
- [33] GUINIER, A. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications, 1994, 378 s. ISBN: 0486680118.
- [34] BROWN, M. E., Patrick K. GALLAGHER, P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*, 2003, 943 s., ISBN: 0444820868.
- [35] BALTA-CALLEJA, F. J., MICHLER G. J. *Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology*, CRC Press, 2011, 784 s., ISBN:1574447718.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	Polypropylen
APP	Ataktický polypropylen.
PE	Polyethylen.
UV	Ultra Violet.
G	Gibbsova volná energie.
PVC	Polyvinilchlorid.
H	Tepelná antalpie
S	Význam druhé zkratky.
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
RTG	Rentgenová difrakce.
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie.
Q	Stupeň nabobtnání
q	Stupeň zesíťování.
C	Koncentrace uzlů.
f	Funkčnost sítě uzlu
v	Koncentrace řetězců.
e	Elektron
α	Alfa
β	Beta
γ	Gamma
θ	Úhel dopadu
T	Teplota.
t	Čas.
d	Vzdálenost sousedních vrstev krystalu.

eV	Elektronvolt
nm	Nanometr
pm	Pikometr
X	Aritmetický průměr
°C	Stupeň Celsia
σ^2	Rozptyl hodnot
σ	Směrodatná odchylka
M	Medián

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Konstituce makromolekul</i>	13
<i>Obr. 2 – Model lamely ze skládaných řetězců [1]</i>	17
<i>Obr. 3 – Chemické síťování polymer [1]</i>	19
<i>Obr. 4 – Struktura reálné sítě [6]</i>	21
<i>Obr. 5 – Schéma části ideální sítě, obsahující tetrafunkční uzly [6]</i>	21
<i>Obr. 6 – Princip radiačního síťování</i>	23
<i>Obr. 7 – Síťování pomocí záření beta[5]</i>	24
<i>Obr. 8 – Síťování pomocí záření gama[5]</i>	24
<i>Obr. 9 – Zlepšování vlastností pomocí radiačního síťování polymerů [5]</i>	25
<i>Obr. 10 – Druhy ionizujícího záření a jejich intenzita [17]</i>	26
<i>Obr. 11 – Spektrum elektromagnetického záření[18]</i>	27
<i>Obr. 12 – Záření alfa[18]</i>	29
<i>Obr. 13 – Záření beta [18]</i>	29
<i>Obr. 14 – Záření gamma [18]</i>	30
<i>Obr. 15 – Chemický vzorec pro polypropylen</i>	31
<i>Obr. 16 – Stereochemická struktura PP [1]</i>	33
<i>Obr. 17 – Recyklační značka pro polypropylen</i>	35
<i>Obr. 18 – Princip diferenciální skenovací kalorimetrie</i>	38
<i>Obr. 19 – Braggova rovnice [31]</i>	39
<i>Obr. 20 – Rentgenová lampa [30]</i>	40
<i>Obr. 21 – Transmisní elektronový mikroskop</i>	42
<i>Obr. 22 – Interakce elektronů s materiálem</i>	43
<i>Obr. 23 – Chemický vzorec pro xylen</i>	51
<i>Obr. 24 – Transmisní elektronový mikroskop TESLA BM 500</i>	60
<i>Obr. 25 – Struktura povrchu neozářenéhoisotaktického PP</i>	61
<i>Obr. 26 – Polypropylen ozářen dávkou 30 kGy, zvětšeno 1000x</i>	62
<i>Obr. 27 – Polypropylen ozářen dávkou 60 kGy, zvětšeno 1000x</i>	63
<i>Obr. 28 – Polypropylen ozářen dávkou 90 kGy, zvětšeno 1000x</i>	64
<i>Obr. 29 – Tvar a rozměry zkušebního tělesa</i>	72

SEZNAM TABULEK A GRAFŮ

<i>Tabulka 1 – Vlastnosti isotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [1].....</i>	34
<i>Tabulka 2 – Vlastnosti materiálu CREALEN-EP-2300L1 * M800 natur.....</i>	49
<i>Tabulka 3 – Zkouška zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle – 1. měření.....</i>	52
<i>Tabulka 4 – Zkouška zesíťování materiálu botnáním v rozpouštědle – 2. Měření</i>	52
<i>Tabulka 5 – Hodnoty a výsledky zkoušky hustotního měření.....</i>	55
<i>Tabulka 6 – Výsledky experimentu</i>	58
<i>Tabulka 7 – Výsledky diferenciální skenovací kalorimetrie</i>	65
<i>Tabulka 8 – Vyhodnocení mechanické tahové zkoušky</i>	73
<i>Graf 1 – Velikost stupně nabotnání Q v závislosti na dávce ozáření</i>	53
<i>Graf 2 – Hustota polypropylenu v závislosti na dávce ozáření</i>	56
<i>Graf 3 – Velikost krystalinity polypropylenu v závislosti na dávce ozáření.....</i>	56
<i>Graf 4 – Změna velikosti krystalitů v závislosti na dávce ozáření.....</i>	59
<i>Graf 5 – Změna krystalinity v závislosti na dávce beta záření.....</i>	59
<i>Graf 6 – Průběh 1. tání při diferenciální skenovací kalorimetrii.....</i>	66
<i>Graf 7 – Průběh krystalizace při diferenciální skenovací kalorimetrii</i>	66
<i>Graf 8 – Průběh 1. tání při diferenciální skenovací kalorimetrii.....</i>	67
<i>Graf 9 – Závislost teploty tání na dávce ozáření při 1. tání materiálu.....</i>	67
<i>Graf 10 – Velikost tepelného toku v závislosti na dávku ozáření při 1. tání PP.....</i>	68
<i>Graf 11 – Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání PP</i>	68
<i>Graf 12 – Velikost teploty krystalizace v závislosti na dávce ozáření</i>	69
<i>Graf 13 – Hodnota tepelného toku v závislosti na dávku ozáření při krystalizaci</i>	69
<i>Graf 14 – Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při krystalizaci</i>	70
<i>Graf 15 – Velikost teploty tání v závislosti na velikosti dávky ozáření u 2. tání PP</i>	70
<i>Graf 16 – Velikost tepelného toku v závislosti na dávce ozáření u 2. tání materiálu.....</i>	71
<i>Graf 17 – Velikost šířky tání PP v závislosti na dávce ozáření při 1. tání materiálu.....</i>	71
<i>Graf 18 – Závislost modulu pružnosti v tahu na velikosti dávky ozáření</i>	74
<i>Graf 19 – Závislost poměrného prodloužení na dávce ozáření materiálu</i>	74
<i>Graf 20 – Závislost meze pevnosti v tahu na velikosti dávky ozáření PP.....</i>	75

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list materiálu *CREALEN-EP-2300L1 * M800 natur*

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST MATERIÁLU *CREALEN-EP-2300L1 * M800 NATUR*



Plastic Technologie Service
Marketing & Vertrieb GmbH
Eisenzeimstraße 5
D-91087 Alesshafen
Tel: 49-09365-821
Fax: 49-09365-720
info@pts-marketing.de
www.pts-marketing.de

PTS-MARKETING TECHNICAL INFORMATION

V-PTS-CREALEN-EP-2300L1 * M800 natur
PP-Copo.. MFR 230°C/2,16kg = 6

10.08.2005

PROPERTIES	UNIT	STANDARD	VALUES
PHYSICAL			
Density	g/cm ³	ISO 1183	(0,90)
Mould Shrinkage (Plate 61*61**) [md/ptd]	%	ISO 294-4	
Water Absorption (24 h)	%	ISO 62	(0,03)
Water Absorption (saturation)	%	ISO 62	(0,033)
MECHANICAL			
Izod-Impact Strength notched +23/-30°C	kJ/m ²	ISO 180/A	7,7 (7,5)
Charpy-Impact Strength notched +23/-30°C	kJ/m ²	ISO 179-1/1eA	8,3 (8,4)
Charpy-Impact Strength +23/-30°C	kJ/m ²	ISO 179-1/1eU	(120)
Tensile Yield Strength (50mm/min)	MPa	ISO 527-1/-2	26
Tensile Modulus (1mm/min)	MPa	ISO 527-1/-2	1100 (1100)
Elongation at Break	%	ISO 527-1/-2	127 (>200)
Flexural Strength	MPa	ISO 178	25 (24)
Flexural Modulus +23 °C	MPa	ISO 178	965 (1000)
Flexural Modulus +90 °C	MPa	ISO 178	
THERMAL			
VICAT Softening Temperature 50°C/h 9,8 N	°C	ISO 306	
VICAT Softening Temperature 50°C/h 49 N	°C	ISO 306	
HDT (Heat Distortion Temp.) 0,45 MPa	°C	ISO 75-1/-2	
HDT (Heat Distortion Temp.) 1,81 MPa	°C	ISO 75-1/-2	
Ball Indentation test 125 °C		DIN EN 60695-10-2	
Ball Indentation test 165 °C		DIN EN 60695-10-2	
Limit Temperature after 20 000 h	°C	IEC 60216	
ELECTRICAL			
Tracking Index-CTI Solution A/B	V	IEC 60112	
Dielectric Strength (2 mm)	kV/mm	ASTM D149	
FLAMMABILITY			
UL94 (0,8/1,6/3,2)mm	class	UL 94	
Glow wire test 2mm (550/650/750/850/960) °C		DIN EN 60695-2-13	
Oxygen Index LOI	%	ISO 4589	

PrintDate: 10.03.2011

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