Měření mikrotvrdosti modifikovaného PA6

Bc. Tomáš Valenta

Diplomová práce
2013

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Tomáš VALENTA**
Osobní číslo:	**T11173**
Studijní program:	**N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor:	**Konstrukce technologických zařízení**
Forma studia:	**prezenční**
Téma práce:	**Měření mikrotvrdosti modifikovaného PA6**

Zásady pro vypracování:

1) Vypracovat literární studii na dané téma
2) Příprava zkušebních těles pro experimentální část
3) Provedení experimentu
4) Vyhodnocení naměřených výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího DP

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Martin Ovsík**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **8. února 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická
L.S.

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

Příjmení a jméno: Valenta Tomáš Obor:Konstrukce technologických zařízení

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně, 10. 5. 2013 Tomáš Valenta

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

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

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k 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

Cílem této diplomová práce je, stanovit vliv radiačního síťování na mechanické vlastnosti polyamidu-6. Práce je rozdělena na dvě hlavní části.

V teoretické části se zabývá základním dělením polymerních materiálů, zkoumaným materiálem a jeho charakteristickými vlastnostmi. Teoretická část také seznamuje s problematikou ionizačního záření, síťování polymerů a zkoušení tvrdosti u polymerních materiálů.

Praktická (experimentální) části diplomové práce je zaměřena na popis konkrétního použitého materiálu a použité testovací zařízení. Je zde zmíněn průběh experimentu a podmínky měření. Závěr se věnuje diskusi získaných výsledků, jejich vyhodnocení a porovnání s neozářeným materiálem.

Klíčová slova: polyamid, měření mikrotvrdosti, radiační síťování

ABSTRACT

The purpose of this thesis is to determinate the influence of the radiation crosslinking on mechanical properties of polyamid -6. The work is divided into two main parts.

Teoretical part of the work deals with basic classification of polymer materials, researched material and his characteristic properties. The teoretical part also introduces the readers to irradiation problems, crosslinking of polymer and testing of hardness of polymer materials.

The practise (experimental) part of thesis closelly describes choosen material for experiment and used testing equipments. There is also mentoined the course of the experiment and measurement conditions. Consclusion deals with disccusion of obtained results and compares with non-irradiated material.

Keywords: polyamid, measuring of microhardness, radiation crosslinking.

Rád bych poděkoval všem lidem, kteří mi byli nápomocni při tvorbě mé diplomové práce. Zvláště bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Martinovi Ovsíkovi za odborné vedení, cenné rady a náměty, které mi poskytoval při vypracování práce.

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

OBSAH

ÚVOD **11**
I TEORETICKÁ ČÁST **12**
1 POLYMERY A JEJICH ROZDĚLENÍ **13**
1.1 HISTORIE POLYMERŮ 13
1.2 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ 15
2 POLYAMIDY **19**
2.1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA 19
2.2 VÝROBA A ROZDĚLENÍ POLYAMIDŮ 19
2.2.1 Alifatické polyamidy 20
2.2.2 Aromatické polyamidy 24
2.3 VLASTNOSTI POLYAMIDŮ 26
2.3.1 Mechanické vlastnosti 26
2.3.2 Chemické vlastnosti 27
2.3.3 Tepelné vlastnosti 27
2.3.4 Další vlastnosti 28
2.4 STÁRNUTÍ POLYAMIDU 30
2.5 ZPRACOVÁNÍ POLYAMIDU 32
2.5.2 Vstřikování 33
2.5.3 Další technologie 33
2.6 POUŽITÍ ALIFATICKÝCH POLYAMIDŮ 34
3 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ **36**
4 ZKOUŠKY TVRDOSTI **37**
4.1 MĚŘENÍ TVRDOSTI METODOU VTLAČOVÁNÍ KULIČKY 39
4.1.1 Zkušební zařízení 40
4.1.2 Provedení zkoušky 41
4.1.3 Vyhodnocení zkoušky 42
4.1.4 Zkušební vzorky 43
4.2 MĚŘENÍ TVRDOSTI DLE ROCKWELLA 43
4.2.1 Podstata metody 44
4.2.2 Zkušební zařízení 44
4.2.3 Provedení zkoušky 46
4.2.4 Vyhodnocení zkoušky 46
4.2.5 Vnikací těleso (indentor) a zkušební zatížení 47
4.2.6 Zkušební těleso 47
4.3 MĚŘENÍ TVRDOSTI DLE VICKERSE 47
4.3.1 Podstata metody 47
4.3.2 Provedení zkoušky 49
4.3.3 Vyhodnocení zkoušky 50
4.3.4 Zkušební vzorky 51
4.4 MĚŘENÍ TVRDOSTI DLE KNOOPA 52
4.4.1 Podstata metody 52
4.4.2 Provedení zkoušky 53
4.4.3 Zkušební těleso 54

4.4.4 Vyhodnocení zkoušky ... 54
4.4.5 Označení tvrdosti ... 54
5 MODIFIKACE POLYMERŮ ... 56
5.1 CHEMICKÁ MODIFIKACE ... 56
5.1.1 Polymeranalogická přeměna ... 56
5.2 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE ... 57
5.3 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKACE ... 57
5.4 MODIFIKACE SÍŤOVÁNÍM ... 58
6 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ ... 59
6.1 KORPUSKULÁRNÍ ZÁŘENÍ ... 60
6.1.1 Záření α ... 60
6.1.2 Záření β ... 62
6.1.3 Záření γ ... 63
6.1.4 Srovnání β a γ záření ... 65
6.2 POUŽÍVANÉ JEDNOTKY ... 67
7 SÍŤOVÁNÍ A DEGRADACE ... 69
7.1 SÍŤOVÁNÍ A TVORBA SÍTĚ ... 69
7.2 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ ... 71
7.2.1 Materiály vhodné pro radiační síťování ... 71
7.2.2 Oblasti využití radiačně síťovaných polymerů ... 74
7.2.3 Zlepšení vlastností ... 75
II PRAKTICKÁ ČÁST ... 78
8 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE ... 79
9 POPIS MATERIÁLU ... 80
9.1 BLIŽŠÍ SPECIFIKACE MATERIÁLU ... 80
9.1.1 Síťovací činidlo ... 80
10 PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ ... 82
10.1 VSTŘIKOVACÍ STROJ ... 82
10.2 SUŠÍCÍ ZAŘÍZENÍ ... 84
10.3 PARAMETRY PŘI VSTŘIKOVÁNÍ VZORKŮ ... 86
10.4 OZAŘOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ ... 87
11 MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI ... 88
11.1 POPIS ZKOUŠKY ... 88
11.1.1 Podmínky zkoušky ... 88
11.1.2 Zkušební těleso ... 89
11.1.3 Zkušební zařízení ... 89
11.2 VÝPOČTOVÉ VZTAHY ... 91
12 DISKUSE VÝSLEDKŮ ... 95
12.1 PŘEHLED VÝSLEDKŮ PRO ZVOLENÉ ZATÍŽENÍ F_{MAX}=0,5 N ... 97
12.1.1 Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} pro zatížení 0,5 N ... 97
12.1.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 0,5 N ... 98
12.1.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 0,5 N ... 99
12.1.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 0,5 N ... 100

12.2 PŘEHLED VÝSLEDKŮ PRO ZVOLENÉ ZATÍŽENÍ F_{MAX}=1 N 101
12.2.1 Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} pro zatížení 1N 101
12.2.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 1N 102
12.2.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 1 N 103
12.2.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 1 N 104
12.3 PŘEHLED VÝSLEDKŮ PRO ZVOLENÉ ZATÍŽENÍ F_{MAX}=5 N 105
12.3.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 5N 106
12.3.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 5 N 107
12.3.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 5 N 107
12.4 VTISKOVÉ TEČENÍ (CREEP) 108
12.5 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ PRO RŮZNÉ DRUHY ZATÍŽENÍ PŘI ZKOUŠCE 109
ZÁVĚR 115
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 117
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 122
SEZNAM OBRÁZKŮ 125
SEZNAM TABULEK 128
SEZNAM PŘÍLOH 129

ÚVOD

V technické praxi se neustále požaduje efektivnější a ekonomičtější výroba materiálů. Postupem času také stoupají nároky na mechanické vlastnosti materiálů. Výroba plastů se v poslední době uplatňuje stále častěji v mnoha průmyslových odvětvích, proto i na ně jsou kladeny tyto zvýšené nároky.

Lidská společnost se setkává s makromolekulárními látkami od nepaměti. Lze říci, že prakticky všechny produkty, ať již rostlinného či živočišného původu jsou složeny s velkých molekul, makromolekul. [1]

Polymery již delší dobu nahrazují tradičně používané materiály, jako jsou dřevo, kov, keramika a sklo. Mezi jejich hlavní přednosti lze zařadit relativně snadnou zpracovatelnost, široké spektrum dostupných technologií výroby, nízkou měrnou hmotnost a další specifické vlastnosti polymerů (izolační vlastnosti, odolnost korozi apod.) Velkou roli také hraje cenová dostupnost a rozvoj technologií, kterými lze zlepšovat jejich vlastnosti a tím i rozšiřovat oblast jejich použití.

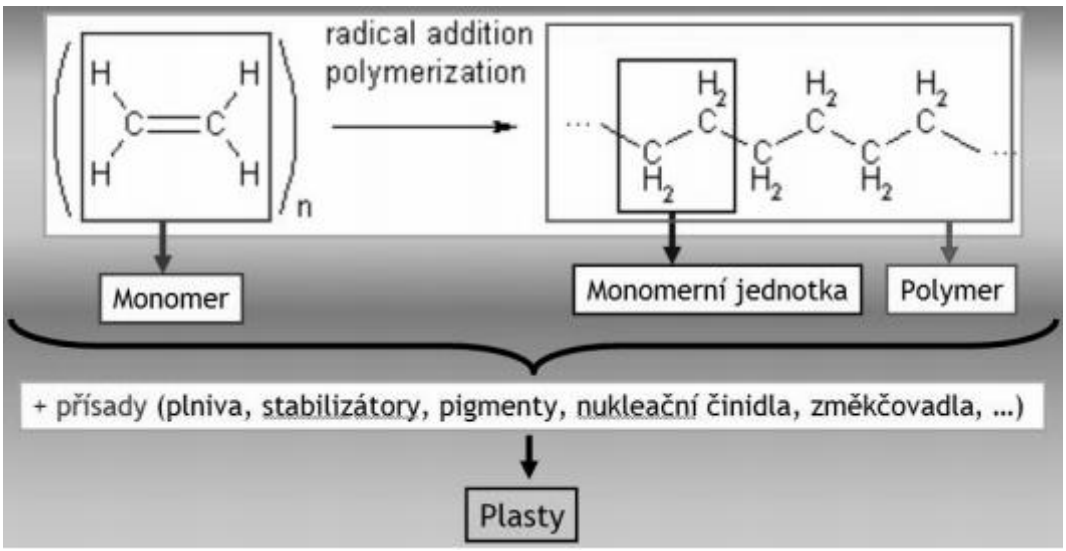
Jedním ze způsobů, jak docílit u polymerních materiálů požadovaných vlastností a kvalit pro námi zvolenou aplikaci, je využití dodatečného ozařování. Ozářením vybraných typů materiálu je možné optimalizovat levné komoditní či konstrukční polymery tak, že dojde k vylepšení jejich mechanických, tepelných a chemických vlastností. Pomocí ozáření se pak tyto běžné plasty přiblíží svými vlastnostmi vysoce odolným konstrukčním plastům.

Cílem této práce je zjistit, jak ozařování ovlivňuje mikrotvrdost u vybraného materiálu PA6. Zkušební vzorky budou připraveny a následně ozářeny různými dávkami záření. Poté bude zkoumán vliv velikosti dávky na výslednou mikrotvrdost modifikovaného PA6. Měření tvrdosti dle Vickerse bude provedeno pro tři různá zkušební zatížení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY A JEJICH ROZDĚLENÍ

Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, v jejichž veliké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek. Syntetické polymery vyvinuté v první polovině 20. století umožnily rozvoj plastikářského průmyslu, gumárenství, výroby syntetických vláken, průmyslu folií a obalů, průmyslu nátěrových hmot a kompozitních materiálů, které ovlivnily vývoj od letectví až po sportovní výzbroj. Tyto materiály a průmyslové oblasti jsou neodmyslitelně spojeny se světovým hospodářstvím konce 20. století. Kdyby náhle nějakým nařízením nebo kouzlem polymery zmizely ze světa, okamžitě by se zhroutila i současná technická civilizace. [2]

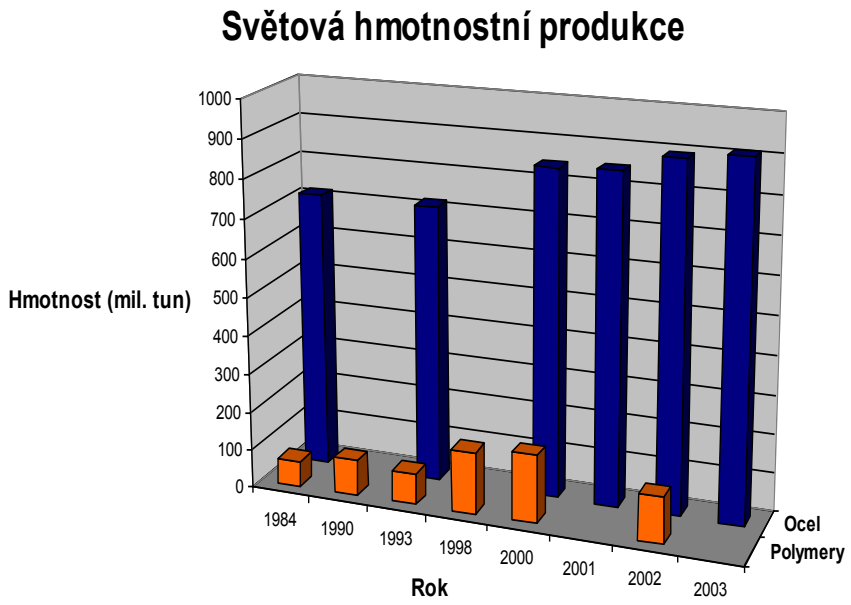


Obr. 1 Vznik polymeru [2]

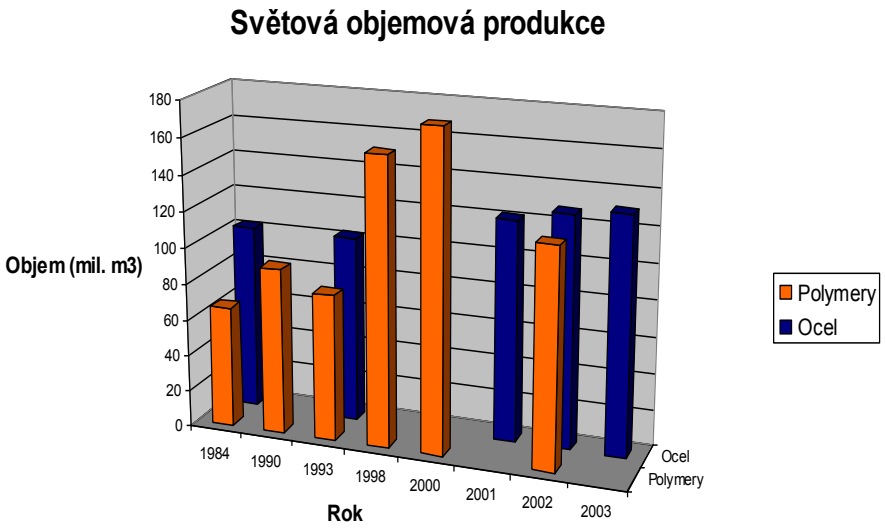
1.1 Historie polymerů

Řada technologických procesů, u nichž bylo pracováno s přírodními makromolekulárními látkami, byla vyvinuta empiricky v době, kdy znalosti o probíhajících chemických reakcích byly velmi omezené (např. koželužství nebo vulkanizace přírodního kaučuku). V oblasti organických polymerů převládal tento empirický charakter používání technologií do poloviny minulého století, v oblasti vývoje lze říci, že může převládat i dodnes. [1]

V oblasti chemie se postupně vyvíjela nejprve organická chemie, ale aby bylo možné u jednotlivých makromolekulárních látek určit jejich složení a tím pádem navrhnout jejich strukturní vzorec, bylo nejprve nutno tyto látky izolovat v čistém krystalickém stavu. U makromolekulárních látek však nebylo možné použít postupy vhodné pro organické látky. Pro ilustraci stojí za zmínku, že např. Piutti v roce 1883 získal pomocí polykondenzace kyseliny m-amonibenzoové první polyamid. V této době však neměl možnost dostupnými metodami charakterizovat vzniklý produkt. Za zakladatele makromolekulární chemie, lze považovat H. Staudingera, jež v letech 1920-1929 řadou experimentů prokázal existenci dlouhých molekul tvořených řetězci uhlíku nebo uhlíku a kyslíku. Následně po těchto objevech se zapojilo větší množství vědců do výzkumu makromolekulárních látek [1]



Obr. 2 Vývoj světové hmotnostní produkce oceli a polymerů [3]



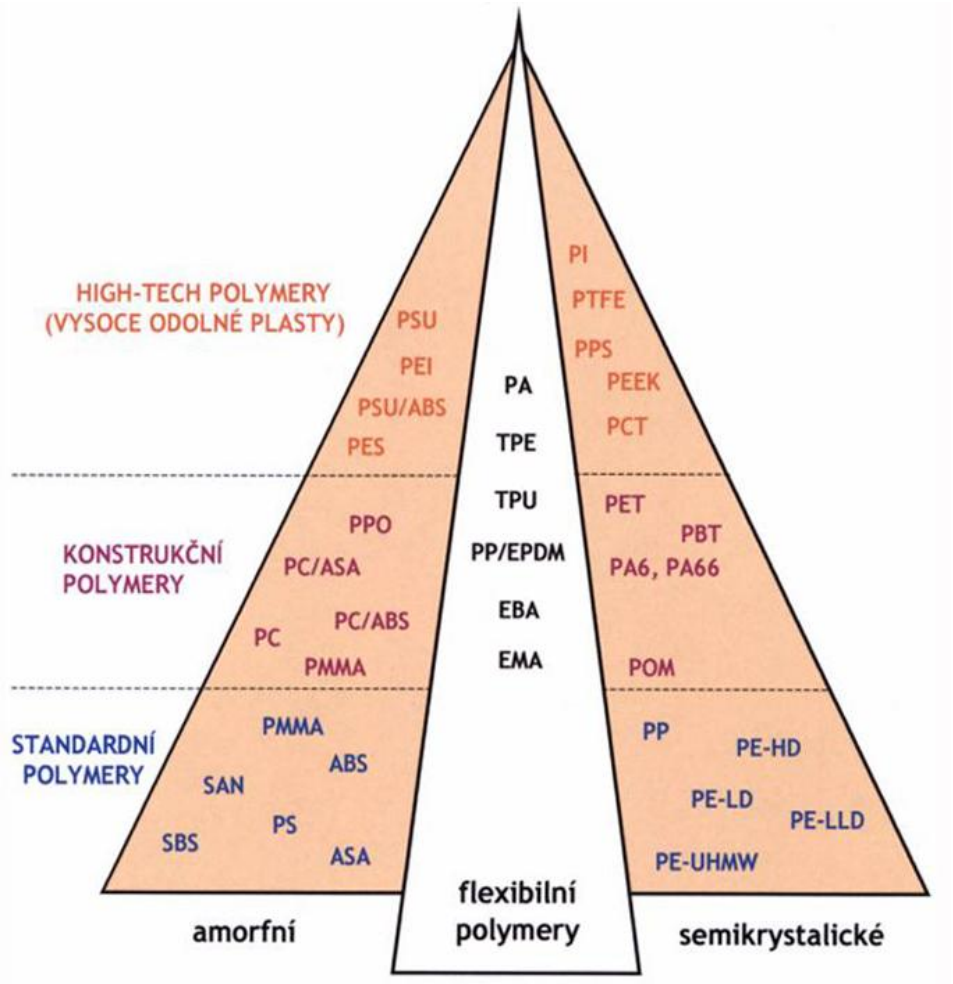
Obr. 3 Vývoj světové objemové produkce oceli a polymerů [3]

1.2 Rozdělení polymerů

Polymery jsou chemické látky, které vykazují díky svým obrovským molekulám neobvykle širokou škálu vlastností. Plasty je možno klasifikovat podle různých hledisek:

a) **Podle aplikace:** dle konstrukční složitosti vyráběných dílů, lze plasty rozdělit do následujících skupin:

- ***komoditní (standardní) polymery***, mezi které patří např. polyolefiny (PE, PP), polystyrénové hmoty (PS), polyvinylchlorid (PVC), fenolformaldehydové (PF) a močovinoformaldehydové hmoty (UF),
- ***konstrukční polymery***, kam lze zařadit polyamidy (PA), polykarbonáty (PC), polyoximetylén (POM), polymetylmetakrylát (PMMA), terpolymer ABS, polyfenilénoxid (PPO), polyuretan (PU), epoxidové (EP) a polyesterové (UP) pryskyřice,
- ***vysoce odolné polymery (HI-TECH),*** do kterých lze zařadit polysulfon (PSU), polyfenylénsulfid (PPS), tetrafluoretylén (PTFE), polyimidy (PI) a další. [5]



Obr. 4 Rozdělení polymerů dle aplikace a jejich nemolekulární struktury [5]

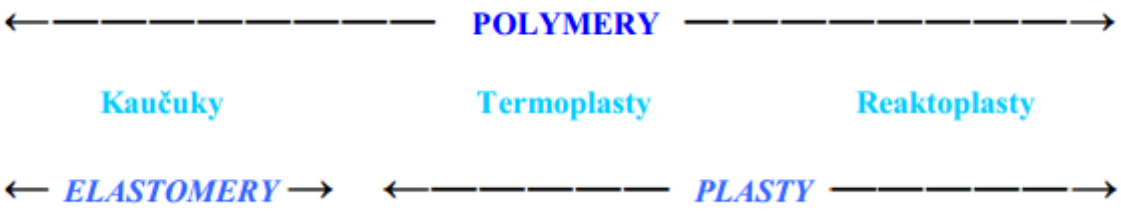
b) Na základě teplotního chování (podle působení teploty na polymer):

• ***termoplasty*** - polymerní materiály, které při zahřívání přecházejí do plastického stavu, kde je lze snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do tuhého stavu přejdou ochlazením pod teplotu tání T_m (semikrystalické plasty), resp. teplotu viskózního toku T_f (amorfní plasty). Protože při zahřívání nedochází ke změnám chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. K termoplastům patří většina zpracovávaných hmot, jako je polyethylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polyamid (PA), atd. [5]

• ***reaktoplasty*** - jedná se o polymerní materiály, dříve nazývané termosety, které rovněž v první fázi zahřívání měknou a lze je tvářet. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury,

k tzv. *vytvrzování*. Tento děj je nevratný a vytvrzené plasty nelze roztavit ani rozpustit, dalším zahříváním dojde k degradaci. Patří sem PF, EP, UP a další.

• ***elastomery*** (kaučuky, pryže): polymerní materiály, které rovněž v první fázi zahřívání měknou a lze je tvářet, avšak jen omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury, probíhá tzv. *vulkanizace*. U elastomerů na bázi termoplastů nedochází ke změnám chemické struktury, proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat teoreticky bez omezení, probíhá zde pouze fyzikální děj.[5]



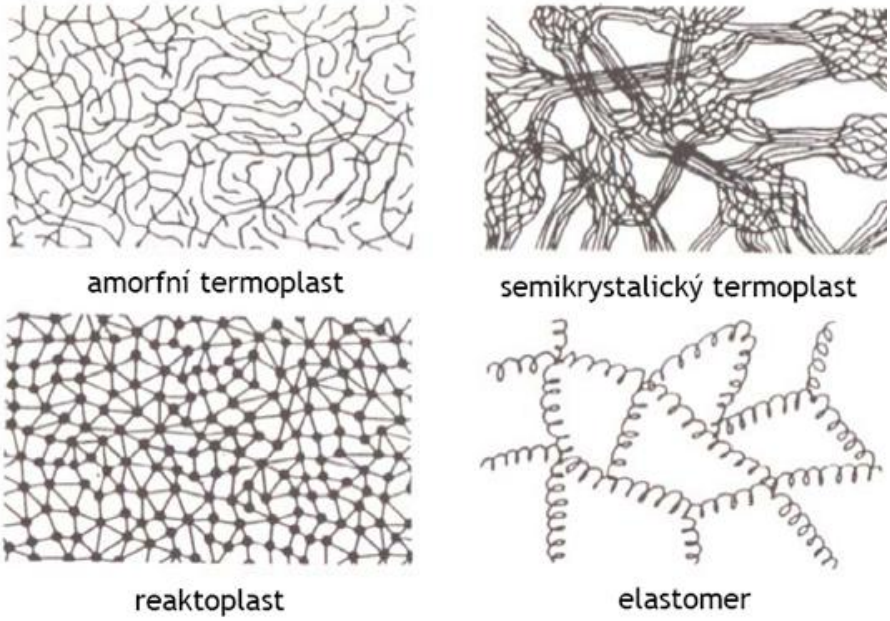
Obr. 5. Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty [2]

c) Podle nadmolekulární struktury (podle stupně uspořádanosti)

• **amorfní polymery-** makromolekuly zaujímají zcela nahodilou pozici. Patří zde např. PS, PMMA, PC, apod. Jsou charakteristické tvrdostí, křehkostí, vysokou pevností, modulem pružnosti a jsou vzhledem k nízkému indexu lomu průhledné, resp. dle propustnosti světla čiré, transparentní anebo průhledné. Součinitel teplotní roztažnosti α je menší, než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfních polymerů je do teploty skelného přechodu Tg.[5]

• **krystalické (semikrystalické) polymery** - vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Ten se označuje jako *stupeň krystalinity* (pohybuje se od 40 do 90 %) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí, uložených mezi oblastmi amorfními. Nemůže nikdy dosáhnout 100 %, proto se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Patří sem PE, PP, PA, PTFE, POM, atd. Jsou mléčně zakalené, index lomu je větší a jsou charakterizovány houževnatostí materiálu,

pevnost a modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Použitelnost semi-krystalických plastů je do teploty tání T_m. [5]



Obr. 6. Nadmolekulární struktura polymerů [5]

d) **Podle chemické struktury:** názvy skupin jsou odvozeny od chemických názvů, polymery lze pak dělit například na polyolefíny, styrenové plasty, polyamidy apod.

e) **Podle druhu přísad**

neplněné plasty - množství přísad neovlivňuje vlastnosti polymerní matrice.

plněné plasty – plnivo ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti plastu. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní fyzikální a mechanické vlastnosti hmoty. Přísadou mohou být plniva, stabilizátory, maziva, barviva, změkčovadla, iniciátory, nadouvadla, tvrdidla, retardéry hoření, apod.[5]

2 POLYAMIDY

Polyamidy jsou lineární polymery obsahující amidové skupiny —CONH—. Nejvýznamnější a nejrozšířenější jsou polyamidy s alifatickými řetězci. [7]

Objevitel polyamidů je Carothers, který již kolem roku 1935 připravil první polyamidové vlákno pod názvem Nylon. Od té doby byla zavedena výroba celé řady polyamidů, jejichž vynikající vlastnosti vyplývají z výše zmíněné amidové skupině (silně polární skupina s vysokou mezimolekulární kohezí). [1]

2.1 Obecná charakteristika

Polyamidy patří mezi tzv. konstrukční plasty, používané velice často k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením i při dlouhodobém zatížení a použitelností v širokém rozsahu teplot. Dnes je využívána řada základních druhů polyamidů, které se liší sice svým chemickým složením a způsobem výroby, ale podobají se základními vlastnostmi. Označují se čísly, charakterizující počet atomů uhlíku výchozích sloučenin. [6]

2.2 Výroba a rozdělení polyamidů

Nejvýznamnější a nejrozšířenější jsou polyamidy s alifatickými řetězci, na trhu jsou však dostupné i typy aromatické.

Polyamidy se vyrábějí čtyřmi hlavními způsoby:

a) Polykondenzace dikarboxylových kyselin a diaminů,

b) Polykondenzací ϖ-aminokarboxylových kyselin,

c) Polymerací cyklických laktamů,

d) Polykondenzací dichloridů aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diaminy. [7]

Polyamidy se připravují převážně polykondenzací diaminů (s šesti atomy uhlíku) a dikarbonových kyselin (s šesti, deseti nebo dvanácti atomy uhlíku) vznikají polyamidy 66, 610 a 612. Polykondenzací aminokarbonových kyselin (s šesti, jedenácti nebo dvanácti atomy uhlíku) v přítomnosti vody vznikají polyamidy 6, 11 nebo 12. Popřípadě iontovou polymerací, kterou lze provádět také přímo ve formě (výrobky beztlakově odlévat), vzniká tzv. alkalický polyamid. Jednotlivé základní druhy se vyrábějí v četných modifikacích, včetně

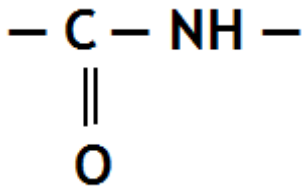
plněných a lehčených typů. Vedle základních druhů (homopolyamidů) se pro speciální aplikace dodávají i kopolyamidy, vznikající současnou polykondenzací dvou, nebo tří základních druhů.[6]

Čísla za označením polyamidu (nylon) charakterizují výchozí polymery podle počtu atomů uhlíku v jejich molekulách. Tak např. polymerací kaprolaktamu, cyklické sloučeniny s šesti atomy uhlíku v molekule, získáme polyamid 6, nebo polykondenzací lineárních monomerů hexamethylendiaminu s šesti a kyseliny adipové s rovněž šesti uhlíkovými atomy v molekule získáme polyamid 66 (tj. 6 + 6). [8]

Níže budou zmíněny nejčastěji užívané typy polyamidů a jejich charakteristika.

2.2.1 Alifatické polyamidy

Jedná se o lineární polymery obsahující v řetězci amidovou skupinu —CONH—(obr. 7.) v hlavním řetězci.



Obr. 7. Amidová skupina

a) **Polyamid 6** (polykaprolaktam, v anglosaské literatuře též označován jako nylon 6)

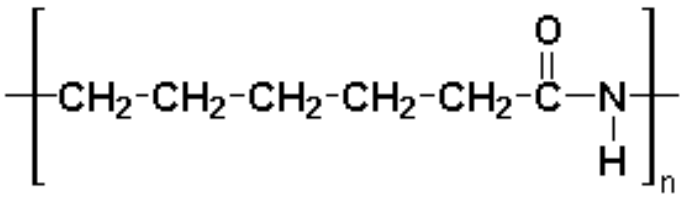
Monomerem pro výrobu je *kyselina 6-aminokapronová*, respektive *ε-kaprolaktam*. V zásadě existují dva druhy možné výroby PA6.

- **Aniontová polymerace** laktamů probíhá dostatečně rychle při teplotách nad 150°C. Pro její iniciaci se používá alkalických kovů (konkrétně jejich hydridů, alkoholátů a hydroxidů). Odtud je utvořen alternativní pojem alkalická polymerace. Technologie výroby alkalického polyamidu se značně zjednodušila katalýzou reakce komplexními sloučeninami, jejichž reakcí s laktamem vzniká iniciátor bez vedlejších zplodin (vodík, voda a alkohol), které inhibují polymeraci. Technologie výroby odlitků z alkalického polyamidu je poměrně jednoduchá. Pracuje se při teplotách od 150°C do 200°C. Při těchto teplotách má laktam nízkou viskozitu a lze jej snadno zhomogenizovat s katalyzátorem pro ná-

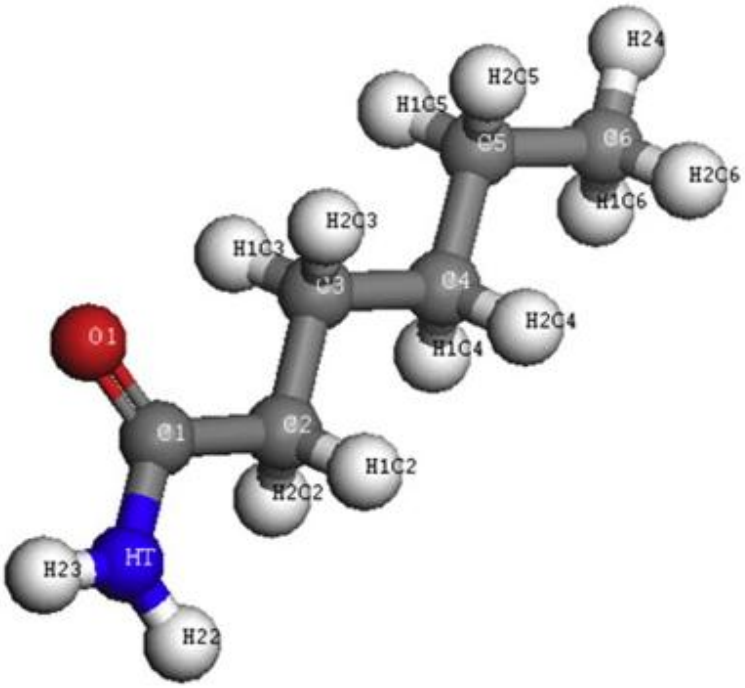
sledné nalití do formy. Ve formě zpolymeruje v rozmezí od 2 do 30 minut. Objemové smrštění je asi 12%. [8]

- **Hydrolitycká polymerace** kaprolaktamu je stupňovitou polymerací - zvláštním typem polyadice. Při tomto druhu polymerace vzniká polykaprolaktam přes mezistupeň kyseliny 6-aminokapronové. V technologické praxi se jako aktivátor používá vedle vody vždy přípravků dalších (kysele reagujících látek, které podle své povahy působí jako katalyzátory hydrolýzy anebo jako stabilizátory molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru. Stejně jako voda mohou působit i alkoholy. Surový hydrolytický polyamid obsahuje vždy volný 6-kaprolaktam, který se musí odstranit vypíráním granulí vodou nebo odpařením z taveniny. Odpaření z taveniny se využívá častěji kvůli menšímu počtu výrobních operací. [1], [8]

Na obr. 9. lze vidět strukturu uspořádání atomu v meru PA6. Kyslík je znázorněn červeně, uhlík šedě, vodík bíle a dusík modře.



Obr. 8 Strukturní vzorec PA6

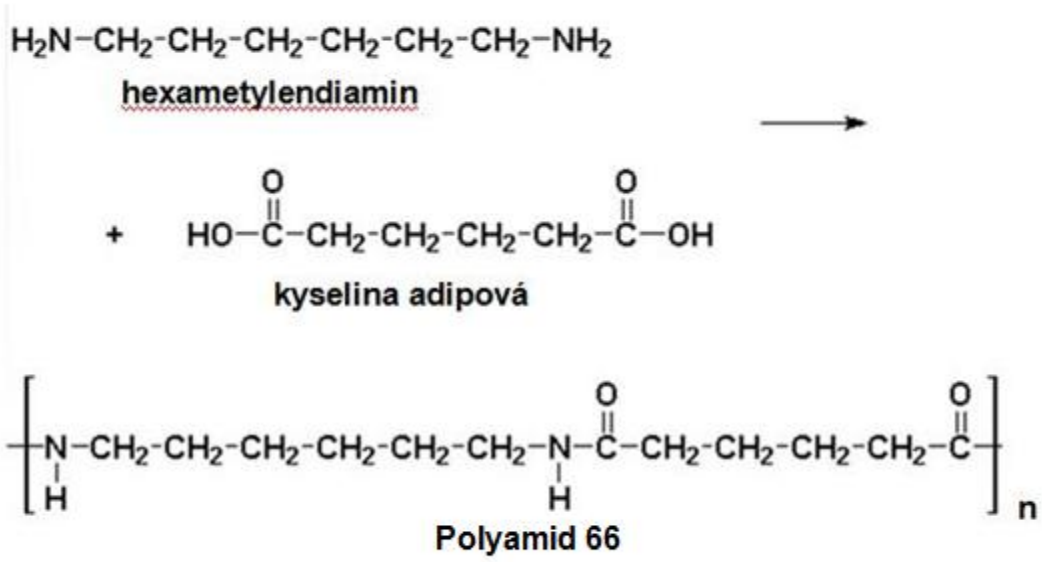


Obr. 9. Strukturní model PA6 [9]

b) Polyamid 66 (polyhexametylendipamin)

PA 66 je dnes jedním z nejrozšířenějších typů polyamidu vyráběného polykondenzací (zřejmě především pro snadnou dostupnost potřebných monomerů). Monomery pro výrobu PA 66 jsou kyselina adipová a hexametylendiamin. Polymerace probíhá ve dvou stupních.

Prvním stupněm je vznik krystalické nylonové soli z ekvimolárních množství diaminu a kyseliny. V dalším stupni se zahříváním roztoku soli v metanolu na 220°C až 230°C vytvoří napřed oligomer rozpustný ve vodě a po jejím odstranění (při rozmezí teplot 270°C až 280°C dojde k dokončení polykondenzace. Produkt se pak v autoklávu vytlačí dusíkem a zgranuluje. Polyamid 66 se vyrábí o vysokém polymeračním stupni (100 až 200), ve srovnání s například PA 6 má výhodu ve vyšší teplotě tání, větší pevnosti a menší navlhavosti. Především však neobsahuje žádný monomer, tudíž odpadá jeho odstraňování.[8]



Obr. 10. Příprava PA 66 [11]

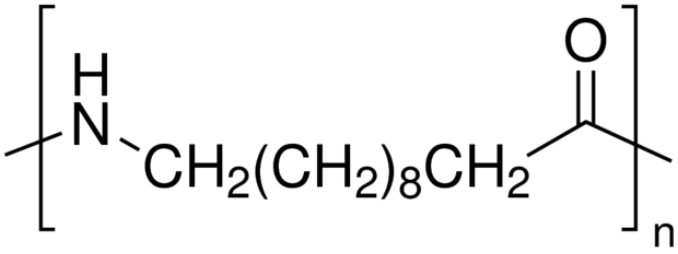
PA 66 má široký rozsah použití především jako *konstrukční plast* (konektory elektrických zařízení, izolační systémy, vypínače, zásuvky apod. Dále se zpracovává na *průmyslová vlákna* (např. filtrační tkaniny, kordy pneumatik a pásových dopravníků, výroba částí airbagů, lana, provazy, nitě a sítě). Rozsáhlé využití také lze vidět v textilním průmyslu jako *textilní vlákna.* Z mnoha příkladů tohoto využití lze uvést třeba potahové látky pro nábytkářský průmysl, vrstvy koberců, textilie, sportovní oblečení, ochranné oděvy a další.

c) Polyamid 11

Výchozí surovinou pro výrobu PA11 je kyselina 11-aminoumdekanová (surovinou pro přípravu kyseliny je ricinový olej. Polyamid z kyseliny 11-aminoundekanové se připravuje polykondenzací při teplotě 220°C v inertní atmosféře při míchání. Reakce se sleduje měřením viskozity taveniny a viskozity vzorku. Při této reakci vzniká zanedbatelné množství cyklického laktamu, jehož přítomnost nijak neovlivňuje vlastnosti polymeru. [7]

PA11 taje při teplotě 185°C, je méně navlhavý oproti PA6 a PA66 a více odolný vůči chemickým látkám a vyznačuje se dobrou stabilitou taveniny. Je vhodný jako konstrukční plast (využití v textilním průmyslu nemá význam právě pro nízkou teplotu tání a menší krystalinitu. Zpracovávat lze například vytlačováním a vstřiková-

ním. Z PA11 lze vyrábět ozubená kola, kladky, západky, vrtulky a jiné. Významně se používá pro přípravu antikorozních povlaků na kovy. [7], [1]

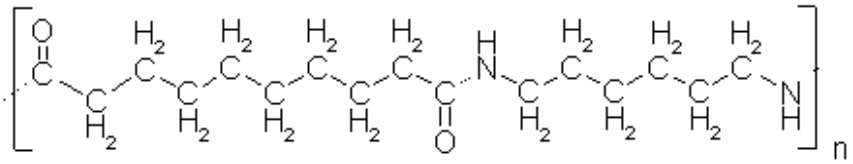


Obr. 11. Vzorec PA11 [12]

d) Polyamid 610

Monomery pro výrobu PA 6.10 jsou kyselina sebaková a hexametylendiamin. Připravuje se v menším měřítku obdobnou technologií jako PA66 z podobné soli. Polykondenzace probíhá ve dvou stupních. Nejdříve dochází k vzniku krystalické nylonové soli a poté k vlastní polykondenzaci. Výsledná struktura má lineární uspořádání řetězců, krystalinitu 30-50%. Teplota tání se pohybuje okolo 209°C, rozsah teplot pro použití je -30 až 120°C. Z dalších vlastností je možno zmínit mez pevnosti kolem 60MPa, menší navlhavost oproti výše zmíněným PA6 a PA66 a svou tuhost si je tento materiál schopen zachovat i za mokra.[1],[7]

Z nejčastěji používaných aplikací ja možno zmínit především použití pro štětiny a žíně u kartáčů. PA 6.10 se dobře zpracovává všemi běžnými plastikářskými technologiemi jako je vstřikování, vytlačování či vyfukování. [11]



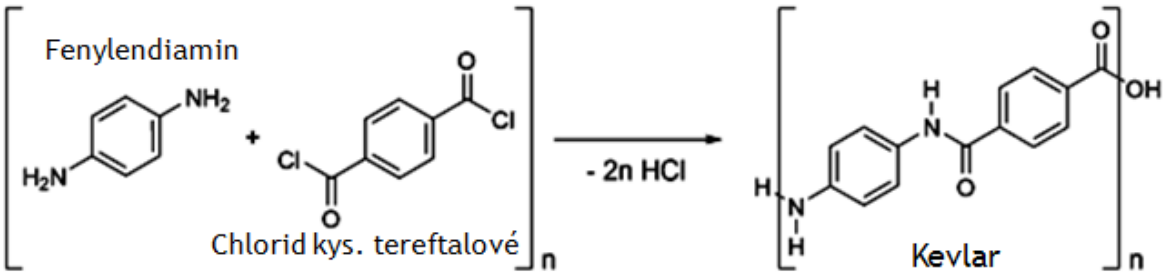
Obr. 12. Strukturní vzorec PA 6.10 [13]

2.2.2 Aromatické polyamidy

Lineární aromatické polyamidy jsou také často označovány souhrnným názvem *aramidy.* Aramidy jsou získávány polykondenzací aromatických dikarboxylových kyselin a aromatických diaminů. Díky plně aromatické struktuře se tyto polyamidy vyznačují především

výtečnou tepelnou odolností, odolností vůči hoření a chemikáliím a mají ultravysokou pevnost. Mezi aromatické polyamidy patří například poly (m-fenylen isoftalamid) obchodním názvem *Nomex* (vyráběn firmou Du Pont). Dalším zástupcem aromatických polyamidů je poly (p-fenylen tereftalamid) pod obchodním označením firmy Du Pont jako *Kevlar*.[10]

Kevlarová vlákna vynikají tepelnou odolností a navíc také vysokou pevností, za což vděčí velice dobré symetrii makromolekuly. Kevlar se používá od 70. let (byl vytvořen ale již v roce 1965) díky svým výborným vlastnostem v široké oblasti. Uplatňuje se při výrobě neprůstřelných vest, letadel, sportovního náčiní, v kosmické technice atd. Kevlar existuje ve třech třídách Kevlar, Kevlar 29 a Kevlar 49. Kevlar se používá pro zpevnění v pneumatikách. Kevlar 29 se používá v průmyslové sféře na kabely, azbestové náhražky, neprůstřelné vesty. Kevlar 49 je nejpevnější v tahu ze všech aramidů, a proto se používá na stavbu trupů lodí a letadel. Největší nevýhodou Kevlaru je, že se rozpadá v zásaditých podmínkách nebo pokud je vystaven chloru či UV záření. [11], [16]

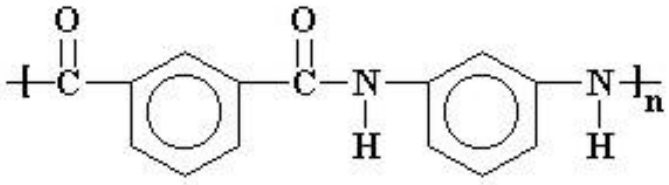


Obr. 13. Výroba Kevlaru [11]

Nomex je obchodní značkou ohnivzdorného meta-aramidu vyvinutého počátkem 60-tých let firmou DuPont. Jedná se o aromatický nylon, metavariantu para-aramidu Kevlaru. Prodává se jako příze a používá se všude tam, kde je potřeba tepelné odolnosti a ohnivzdornosti. Hasičský a závodní průmysl používá Nomex pro výrobu oblečení a vybavení, které vydrží intenzivní teplo. Všechny aramidy jsou tepelně odolné a ohnivzdorné, avšak Kevlar, s para orientací, může být molekulárně narovnán a poskytuje tak zároveň vysokou pevnost. Nomex je také využíván pro své unikátní akustické vlastnosti, odráží totiž vysokofrekvenční zvuk a zároveň zvyšuje středo- a nízko-frekvenční zvuk.

Mezi nejdůležitější vlastnosti Nomexu patří vynikající tepelná odolnost, ohnivzdornost, odolnost proti většině rozpouštědel, vysoká otěruvzdornost, vyšší dlouhodobá tepelná

odolnost v porovnání s Kevlarem. Nejčastějšími aplikacemi jsou komponenty oděvů pro hasiče (např. šněrovadla, oděvní šňůry, síťky, popruhy apod.)dále pak se využívá pro své tepelné vlastnosti jako na výrobu ochranných pomůcek při svařování nebo svrchní vrstva tepelně namáhaných pevnostních šňůr. [15]



Obr. 14. Chemická struktura Nomexu [11]

2.3 Vlastnosti polyamidů

Vlastnosti polyamidů se mění v závislosti na výchozích monomerech. Typické polyamidy jsou v tuhém stavu z 30 až 60% krystalické a neprůhledné. Obsah krystalické fáze v polyamidu významně ovlivňuje fyzikálně chemické vlastnosti, chemickou odolnost, mechanické, elektrické a optické vlastnosti polyamidu.

Vlastnosti polyamidů jsou tedy dány chemickým složením, lineárností a symetrií výstavby jejich makromolekul, velikostí a charakterem jejich mezimolekulárních přitažlivých sil a s tím související schopnost tvořit krystalické a orientované oblasti. Řetězové molekuly jsou propojovány vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, T_g a mnoho dalších vlastností. Vysoká houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a dobré elektroizolační charakteristiky jsou vlastnosti, na nichž spočívá použití polyamidů jako plastů či vláken. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu polyamidu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Nasákavost je dána koncentrací amidových skupin. Čím vyšší je poměr skupin – CONH – a $–CH_2-$, tím větší je nasákavost změkčující účinek vody. Vedle nasákavosti se jednotlivé typy liší výrazně bodem tání, T_g a rozpustností v různě koncentrované kyselině mravenčí (HCOOH). [7]

2.3.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti PA jsou obecně řečeno velmi dobré. Proto lze polyamidy využít jako konstrukční materiál nebo zvlákňovat (výborné vlastnosti v určitém směru). V řadě aplikací lze polyamidu nahradit dokonce kov. Jak již bylo zmíněno, výše vysoký podíl krystalické složky v materiálu pozitivně ovlivňuje vysokou pevnost, tvrdost, tuhost a odol-

nost vůči oděru. Amorfní složka ve struktuře PA způsobuje elasticitu, ohebnost, tažnost a sorpci vody. [17]

Polyamidu obsahují relativně velký podíl vody, který se v závislosti na typu a oblasti užití může dle relativních vlhkostí vzduchu měnit. Pouze s určitým podílem vlhkosti se polyamidy zachovávají svou úplnou pružnost, tuhost a rázovou pevnost (proto by se měly produkty z PA před dalším zpracováváním uchovávat v chladných a tmavých místech, popř. před zpracováním namáčet až dva dny v teplé vodě pro dosažení původní pružnosti). Přidáním krátkých skelných vláken během výroby se výrazně zvýší pevnost a tuhost. Podíl skelných vláken zvýší ohebnost a tvarovou stálost při zahřátí. Celkově mají polyamidy nízké koeficienty tření a nízký sklon k opotřebení vlivem oděru. [18]

2.3.2 Chemické vlastnosti

Nasákavost polyamidů se pohybuje okolo 10%. Přítomnost vazby –CO-NH– způsobuje, že polyamidy absorbují určité množství vody, a to v závislosti na svém složení. S rostoucím počtem skupin $–CH_2–$ v polymeru se množství absorbované vody zmenšuje. Při působení vody na polyamidy dochází ke změně jejich mechanických vlastností. Vzrůstá rázová houževnatost a tažnost, ale pevnost v tahu i pevnost v ohybu se zmenšuje. Nejslabším článkem polyamidového řetězce je vazba-CO-NH-. Většina destrukčních reakcí, vyvolaných působením chemických činidel, je také provázena jejich štěpením. Zvlášť snadno podléhá peptidová vazba hydrolytickému štěpení v přítomnosti kyselin a alkálií.

Odolnost polyamidu proti působení kyselin je malá. Lze ji sice použít pro styk se zředěnými roztoky slabých organických kyselin při normální nebo jen mírně zvýšené teplotě. V koncentrovaných slabých nebo i zředěných roztocích silných kyselin dochází k hydrolytickému štěpení polyamidu nebo k jeho rozpouštění. PA jsou odolné proti běžným rozpouštědlům, jako je aceton, alkoholy, benzol. Dále odolávají olejům, tukům všem typům alkálií většině sloučenin kyselin. Nejsou ovšem odolné vůči koncentrovaným kyselinám. Nezbarvené polyamidu jsou v závislosti na typu bíložluté nebo mléčně bílé. Polyamidy v průběhu času a vlivem UV záření žloutnou, proto nemůžeme počítat s dlouhodobou stálostí barev. [18]

2.3.3 Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti a chování závisí na obsahu krystalické fáze. Navzdory vzrůstajícímu tepelnému zatížení si polyamidy udržují velmi dobrou rozměrovou stálost. U polyamidů plněných skelnými vlákny je roztažnost vlivem tepla ještě menší. V závislosti na zatížení a

tvaru výrobku leží maximální dovolené provozní teploty v rozmezí od -40°C do 125°C. Polyamidy se začínají tavit při teplotách nad 300°C. Vznícení následuje při teplotě v rozmezí 450°C - 500°C. Polyamidy špatně hoří, při hoření stékají po kapkách, tvoří vlákna a po chvíli dokonce uhasnou. Krátkodobě mohou polyamidy odolat teplotám do 200°C. PA 6.6 plněný skelnými vlákny může krátkodobě odolat teplotám až do 250°C. [18],[17]

2.3.4 Další vlastnosti

Z dalších vlastností lze zmínit například elektrické vlastnosti PA, ty jsou přibližně shodné s ostatními druhy používaných plastů. Silně závisí na obsahu vlhkosti. Rostoucí obsah vlhkosti nepříznivě ovlivňuje hodnoty parametrů jako je dielektrická konstanta, ztrátový faktor a měrný odpor. Vzhledem k relativně vysokému polárnímu charakteru a vysoké nasákavosti nedochází u polyamidů ke vzniku elektrostatického náboje a k přitahování prachových částic. [7], [18]

Optické vlastnosti nejsou u polyamidů moc významné. Materiál není průhledný v důsledku částečně krystalické struktury, je mírně zakalený, často nažloutlé barvy. Orientovaná vlákna a fólie jsou transparentní. Při používání PA pro konstrukční účely nebo výrobě spotřebního zboží lze upravit jejich barvu přidáním pigmentů. [17],[18]

Přehled vybraných vlastností polyamidů a porovnání s jinými druhy polymerů je uveden v tab. 1. Vliv struktury na vlastnosti polyamidů je znázorněn v tab. 2.

Tab. 1 Porovnání vlastností různých druhů polymerů[18]

POROVNÁNÍ VLASTNOSTÍ RŮZNÝCH DRUHŮ MATERIÁLŮ (orientační hodnoty)							
Vlastnost		**Materiál**					
		PA 6.6	**PA 6**	**LDPE**	**HDPE**	**PVC[1)]**	**PET**
Hustota	$kg.m^{-3}$	1140	1120	918 až 930	945 až 965	1200	1380
Mechanické vlastnosti při 20°C							
Pevnost v ohybu	MPa	80	30	8 až 15	20 až 30	-	40
Ohybnost v lomu	%	200	200	200 až 600	250 až 500	≥350	70
Pevnost v tlaku	MPa	110	90	10 až 15	22 až 32	-	-
Modul pružnosti v tahu	MPa	2000	1400	150 až 1100	700 až 1750	50 až 100	2800
Odolnost v rázu (dle Charpy-ho)	vydrží	vydrží	vydrží	vydrží	vydrží	vydrží	vydrží
Pevnost v tahu	MPa	70	40 až 50	9 až 28	25 až 34	16 až 25	30 až 45
Součinitel tření s ocelí (za sucha)	-	0,3	0,3	0,17 až 1,5	0,25 až 0,30	-	0,5
Elektrické vlastnosti při 20°C							
Dielektrická konstanta ε_r	-	4	4	2,3	2,3	≥ 6,5	3,4
Činitel elektrických ztrát tan δ	-	0,03	0,02	0,0002	0,0004	0,01	0,002
Odolnost proti probíjení	$kV.\ mm^{-1}$	40	80	80	80	24 až 30	60
Povrchový odpor	Ω	$0,1.\ 10^{15}$	$0,01.10^{15}$	$0,1.\ 10^{15}$	$0,1.\ 10^{15}$	$0,1\ .\ 10^{12}$	$0,6\ .\ 10^{15}$
Měrný odpor	Ωm	10^{15}	10^{15}	$0,1.\ 10^{21}$	$0,1.10^{21}$	50.10^{12}	$0,2.\ 10^{15}$
Tepelné vlastnosti při 20°C							
Teplota varu (Vicat)	°C	200	180	82 až 100	120 až 130	50 až 60	185
Teplota tavení	°C	255	220	105 až 120	125 až 135	amorfní	255
Koeficient délkové roztažnosti-paralelní	$°C^{-1}$	80. 10 -6	80 . 10 -6	200 až 250 .10^{-6}	200. 10 -6	100. 10 -6	70. 10-6
Provozní teplota							
max (bez zářezu)	°C	125	125	70	90	50	125
min (bez zářezu)	°C	-40	-40	-20	-100	0	-100
Hydrofilnost při 20°C							
při relativní vlhkosti 50%		2,5	3,5	0,1	0,1	0,2	0,1
při ponoření	%	8 až 9	9	-	-	-	-

[1)] měkkčené PVC

Tab. 2 Vliv struktury na vlastnosti polyamidů [19]

Vlastnost	Převládající ovlivňující strukturní faktor
Afinita k vodě	chemické složení, krystalinita, orientace
Barvitelnost	chem. složení, krystalinita, sférolitická struktura
Bod tání	chem. složení, změkčovadla, nízkomolekulární látky
Dielektrické vlastnosti	chem. složení, krystalinita, přísady, nečistoty
Modul pružnosti v tahu, ve smyku	orientace, krystalinita, větvení, zesíťování
Odolnost proti oděru	příznivé působení sférolitů, nepříznivě obsah nízkomolekulárních látek
Odolnost proti lomu	krystalinita, orientace , zesíťování
Pevnost příčná a podélná	orientace, krystalinita, morfologická struktura, u amorfních polymerů rozsah zesíťování, plniva. Nutnost minimální délky řetězců
Pevnost v ohybu, křehkost	nepříznivě působí malé množství nízkomolekulárních látek, vysoká krystalinita, sférolity
Plasticita, měkkost	krystalinita, větvení , přísady, rozdělění molekulových vah, sférolitická struktura
Průhlednost	morfologická struktura
Rozpustnost - botnání	chemické složení, délka řetězců, krystalinita, větvení, zesíťování
Průtažnost	orientace, krystalinita, větvení, zesíťování
Zpravovatelnost při vyšší teplotě	délka řetězců

Tab. 3 Porovnání vybraných vlastností některých polyamidů

Vlastnost	PA 6	PA 66	PA 6.10	PA 11
Hustota [kg.m^{-3}]	1120	1130	1070	1040
Teplota tání [°C]	215 až 220	250 až 260	210 až 215	180 až 190
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1300	1700	1250	1000
Navlhavost [hmot.%]	11	10	4	1
Krátkodobá teplotní odolnost[°C]	140 až 180	170 až 200	210 až 220	100 až 120

2.4 Stárnutí polyamidu

Polymerní materiály jsou při vystavení podmínkám přírodního prostředí atakovány mnoha degradačními faktory. Mezi nimiž vyniká působení atmosférického kyslíku, ozónu, svě-

telného i ionizačního záření a mikroorganismů. Uplatňují se samozřejmě i další povětrnostní vlivy-střídání teplot, déšť atd. Intenzita působení jednotlivých účinných faktorů přírodního prostředí se různí ve velice širokých mezích podle roční doby, zeměpisné polohy, nadmořské výšky, způsobu skladování a používání výrobku atd. úhrn všech nežádoucích změn polymerů lze označit jako stárnutí. [8]

Polyamidy patří do skupiny polymerů s poměrně malou odolností proti povětrnostnímu stárnutí. Již během několika měsíců vystavení přímému účinku slunečního záření dochází za spolupůsobení vzdušného kyslíku, vlhkosti a kysele reagujících plynných nečistot z ovzduší ke změně barvy, k tvorbě trhlinek, které představují vážné porušení materiálu, neboť jsou jednou z hlavních příčin prudkého poklesu mechanických vlastností. Trhlinky se tvoří nejprve na povrchu vystaveném přímému účinku slunečního záření a později se rozšiřují i na odvrácenou stranu. S postupující dobou stárnutí se množství trhlinek a jejich rozměry zvětšují a trhlinky pronikají do větší hloubky. Odolnost polyamidu proti povětrnostnímu stárnutí je do jisté míry závislá na relativní molekulové hmotnosti polymeru. Mezi jednotlivými typy polyamidu nejsou v odolnosti ke klimatickým vlivům technicky významné rozdíly. V nestabilizovaném stavu nejsou polyamidy vhodným materiálem pro venkovní aplikace. Při použití za nepřístupu světla nebo v místnosti s rozptýleným denním světlem nebo elektrickým osvětlením za normální teploty nemění polyamidy své chemické složení. V důsledku sekundární krystalizace nebo změn v obsahu vlhkosti v polymeru však může i v takovýchto případech docházet ke změnám mechanických vlastností. Zvýšení odolnosti polyamidu proti povětrnostnímu stárnutí lze dosáhnout pomoci 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenylester pyrokatecholfosforité kyseliny v množství 0,5%, což prodlouží životnost polyamidu dvakrát až třikrát. Přibližně stejný účinek má přídavek směsi jodidu draselného a naftenátu měďnatého v množství 0,5%. Velmi dobré stabilizační účinky jeví octan měďnatý a octan manganatý. Vysokou stabilizační účinnost mají aktivní saze. Polyamid s přídavkem 1% kanálových sazí má pětkrát až osmkrát delší životnost než polymer nestabilizovaný.[18], [19]

Při povětrnostním stárnutí nebo při ozařování umělými zdroji ultrafialového záření polyamidy žloutnou a po delší době stárnutí někdy toto zbarvení přechází ve světle v hnědý odstín. Zbarvení se změní především na povrchu, který je vystaven přímému působení slunečního záření nebo umělým zdrojem záření UV. Při ozařování v inertní atmosféře je zbarvení intenzivnější než při ozařování na vzduchu nebo v kyslíku.[21]

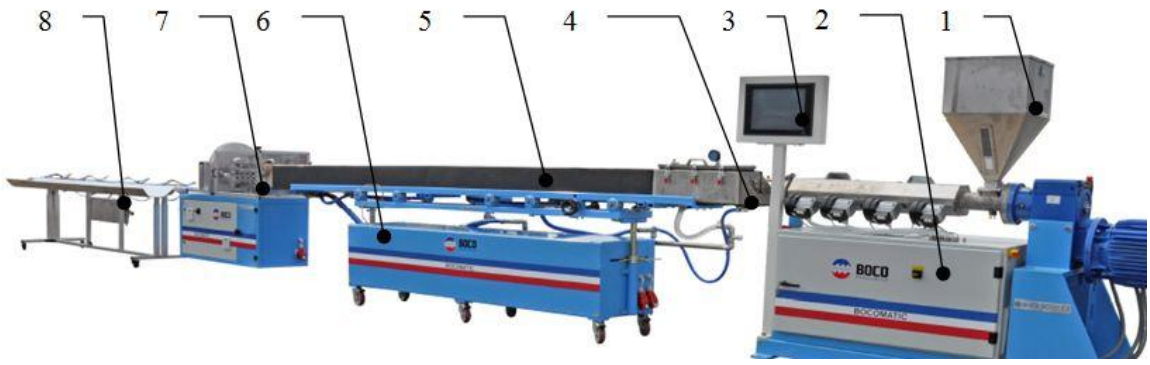
2.5 Zpracování polyamidu

PA lze zpracovávat všemi zpracovatelskými technologiemi obvyklými pro termoplasty. Jedná se zejména o vstřikování, vytlačování, vyfukování, lití, vytlačování na film nebo zvlákňování z taveniny. Dále lze polyamidy svařovat, lepit, potiskovat i pokovovat.

Zpracovatelnost PA je velmi dobrá, tavenina má vysokou tekutost, ale dochází k poměrně rychlému zatuhnutí. Index toku se vzhledem k nízké viskozitě PA obvykle neuvádí, někdy se uvádí tzv. viskozitní index. Pro bezpečné zpracování je nutno některé typy polyamidů vyznačujících se vysokou sorpcí vody sušit v sušárnách. To se provádí nejčastěji při teplotách okolo 80°C. Tímto postupem se zamezí vzniku bublin v tavenině a dojde k výraznému snížení rizika oxidace, která by mohla zkřehnutí materiálu.

2.5.1 Vytlačování

Vytlačováním lze kontinuálně vyrábět trubky, fólie, vyfukované fólie i profily. Velká rozmanitost se projevuje v aplikaci vytlačovaných výrobků z polyamidu, kdy vedle žíní a strun jsou předmětem pozornosti i trubičky odolné vůči chemikáliím nebo také trubky pro hydraulické systémy. Vytlačováním se také řeší oplášťování vodičů speciálních kabelů průměru až 350 mm, odolných proti oděru. Touto zpracovatelskou technologií se tvářejí speciální druhy polyamidů typu PA 6; PA 6,6; PA 11 a PA 12. Ke zpracování lze použít běžných vytlačovacích strojů vybavených přesnou teplotní regulací. Používá se šneků s poměrem L/D 15 až 24 s kompresním poměrem 1:2,5 až 1:4. Teplota vytlačování pro PA 6 leží v rozmezí od 215 do 270 °C. [21]



Obr. 15. Linka na vytlačování trubek [20]

1 – násypka, 2 – vytlačovací stroj, 3 – ovládací panel, 4 – vytlačovací hlava, 5 – chladicí vana s kalibrací, 6 – odtahovací zařízení, 7 – řezací zařízení, 8 – nástroj pro odkládání a manipulaci s výrobky

2.5.2 Vstřikování

Vstřikování je jednou z nejrozšířenějších technologií zpracování polymerů. Provádí se na pístových vstřikovacích strojích i na strojích se šnekovou předplastikací nebo na šnekových vstřikovacích strojích bez předplastikace při vstřikovací teplotě okolo 250°C. Tato teplota je zpravidla o asi 15 až 20 °C vyšší než teplota tání daného typu polyamidu. Pokud jsou přidávána skelná vlákna, pak je tato teplota ještě o něco vyšší. Předností polyamidů je jejich relativně snadné odformování z dutiny formy. S ohledem k menší viskozitě taveniny lze pracovat i při nižších vstřikovacích tlacích. Krystalinitu výstřiku lze ovlivnit změnou teplotního režimu, zvláště teplotou formy.

Technické dílce se vstřikují do vyhřáté formy, kdežto dílce, u kterých má být zajištěna optimální pevnost, houževnatost, tažnost, lesklý povrch a další užitné vlastnosti, je vhodné vstřikovat do chladné formy. Smrštění polymeru ve formě se pohybuje v rozmezí 0,5 až 1%.[21]

Obr. 16. Detail vstřikovací formy a vstřikovací stroj [22]

2.5.3 Další technologie

Polyamidy lze zpracovávat ještě mnoha dalšími technologiemi, jedná se například o metody fluidního nanášení povlaků práškového polyamidu (nejčastěji PA 12). Při této metodě

je do polyamidového prášku zvířeného proudem plynu přivedena předehřátá kovová součást. Polyamidový prášek následně přilne ke kovovému povrchu a vytvoří souvislý povlak. Povlak zajišťuje výtečnou antikorozní ochranu.

Další možností zpracování polyamidu je rotační tváření, jež nachází uplatnění při výrobě dutých a tvarově složitých těles. Polyamidy lze rovněž po předchozím zpracování (např. vytlačování tyčového polotovaru) obrábět různými způsoby. Nejrozšířenější je soustružení, frézování nebo řezání. Součásti z polyamidu, lze také spojovat lepením nebo svařováním teplem (tepelným impulsem).

2.6 Použití alifatických polyamidů

Oblasti aplikačního využití polyamidů jsou velmi široké. Jedná se například o zemědělskou výrobu, stavební a dopravní výrobu a v neposlední řadě také stavba strojů a zařízení. Široké možnosti použití polyamidů – ve formě granulí i vláken – jsou dány jejich specifickými vlastnostmi zmíněnými výše v kapitole 2.3.

Nejčastější využití alifatických polyamidů je zejména jako:

a) **Konstrukční plasty:** V automobilovém průmyslu nahrazují polyamidy ocelové a hliníkové části vozů. Jako konkrétní strojní komponenty je možno zmínit pouzdra kulových čepů a spojky, plochá a tvarová těsnění, řemenice a kladky, lanové kotouče, vodící desky, pouzdra a lišty. PA jsou lehké, nekorozivní a především samomazné, proto se uplatňují jako ozubená kola, ložiska a jiné součásti motorů. Polyamidy mají dobré elektrické vlastnosti, používají se v elektrických a elektronických zařízeních jako konektory, izolační systémy, elektrické rozvody, vypínače, zásuvky apod.

Obr. 17. Příklady výrobků z PA [23]

b) **Průmyslová vlákna:** Polyamidy jsou využívány pro řadu průmyslových aplikací, např. jako filtrační tkaniny, kordy pneumatik, pásových dopravníků, na výrobu airbagů, lan a provazů, nití, sítí, rybářských vlasců apod.

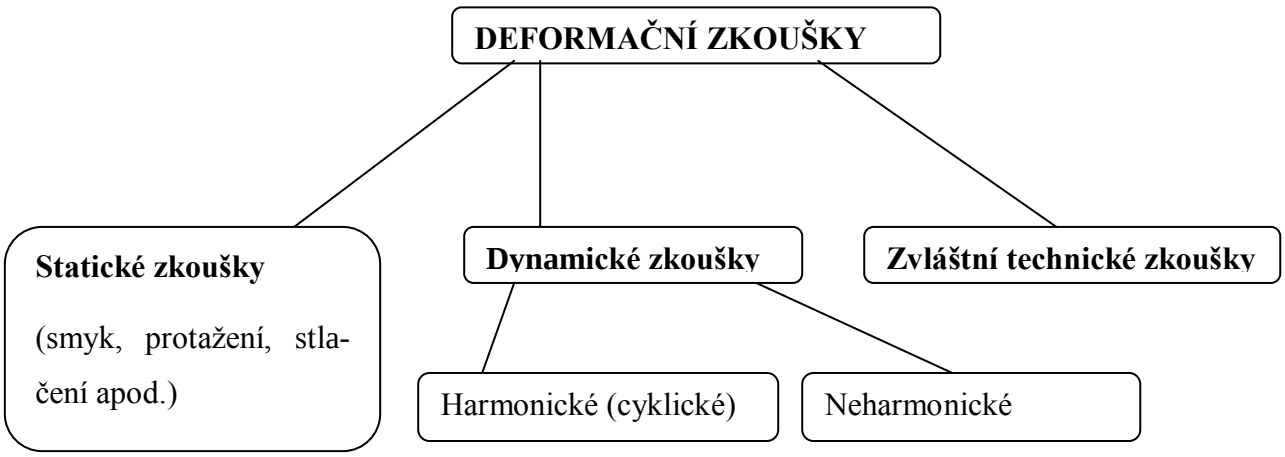
c) **Textilní vlákna:** Polyamidová vlákna jsou využívána pro výrobu na omak příjemných a pohodlných potahových látek pro nábytkářský a automobilový průmysl, našlapné vrstvy koberců, textilií, sportovního oblečení, mimo jiné i pro výrobu extrémně odolných ochranných oděvů, kombinéz pro piloty tryskových letadel, průmyslové oděruvzdorné izolace. Stále dokonalejší polyamidová vlákna jsou dnes spojována s kvalitou, pohodlím, funkčností a designem, což byly dříve vlastnosti přisuzované pouze přírodním vláknům.[23],[24]

Obr. 18. Využití PA pro kobercová vlákna[24]

3 MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Mechanickými vlastnostmi rozumíme komplex vlastností, které vykazují polymery vlivem působení vnějších (mechanických) sil. Tyto vlastnosti závisí především na fázovém stavu polymerů, na teplotě, na čase, na velikosti a směru působení vnější síly. Mechanické vlastnosti polymerů zjišťujeme pomocí deformačních zkoušek, při nichž vyhodnocujeme vzájemný vztah především těchto čtyř proměnných veličin: napětí σ, relativní deformace ε, teplota T a čas t.[2]

Pro experimentální určení libovolné mechanické charakteristiky musíme z daného materiálu vyrobit zkušební těleso a zkoušet vliv vnější síly (zatížení) na toto těleso. Z tohoto důvodu nelze brát jakékoliv mechanické charakteristiky jako absolutní konstanty daného materiálu, ale jsou to veličiny, které do jisté míry závisí na podmínkách zkoušky. Z tohoto důvodu jsou často zkoušky normalizovány. Zkoušky mechanických vlastností můžeme rozdělit dle několika hledisek. Podle působení sily dělíme zkoušky na statické, dynamické a zvláštní technické zkoušky, z nichž jsou nejdůležitější zkoušky tvrdosti. Podle doby zkoušení dělíme zkoušky na krátkodobé a dlouhodobé a podle teploty, při které zkoušku provádíme, na zkoušky za vysoké, normální a nízké teploty.[25]



Obr. 19. Rozdělení deformačních zkoušek

Vzhledem k tématu diplomové práce budou blíže probrány zkoušky týkající se zjišťování tvrdosti materiálu.

4 ZKOUŠKY TVRDOSTI

Tvrdost definujeme jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa. Na této definici je založena většina přístrojů k měření tvrdosti. Hodnoty tvrdosti se uvádějí buď bez jednotek, nebo jsou-li odvozeny ze vztahu mezi tlakovou silou a plochou vtisku, přisuzujeme jim jednotku MPa. Avšak tento způsob označení může vést k omylům (např. k záměně za pevnost), je lépe uvádět tvrdost jako bezrozměrnou jednotku pouze s udáním způsobu měření nebo stupnice. Zkoušky tvrdosti rozdělujeme na zkoušky vrypové, vnikací a odrazové. [26]

Zkoušky tvrdosti řadíme mezi jedny z nejvíce používaných metod zkoušení mechanických vlastností materiálu. Je to proto, že je lze provádět relativně jednoduše, rychle a z pohledu potřebného zařízení také efektivně. Kvůli drobnému poškození povrchu součásti (ve formě jednoho nebo více relativně malých stop po vtisku zkušebního tělíska), které obvykle nemá vliv na funkci, jsou zkoušky tvrdosti zmiňovány také v souvislosti s nedestruktivními metodami zkoušek materiálů. Díky tomu, lze testovat i malé součásti a tenké vrstvy, které dokážou poskytnout informace i o ostatních vlastnostech. Tento přístup je podporován skutečností, že je statisticky zajištěno srovnání mezi tvrdostí a ostatními mechanickými vlastnostmi jako jsou mez kluzu nebo opotřebení, alespoň tedy v rámci jedné skupiny materiálů. Zkušební metody jsou individuálně standardizovány pro konkrétní skupiny materiálů a oblasti jejich využití. Jednotlivé metody se liší tvarem indentoru (např. kulička, kužel, jehlan), materiálem indentoru (nerezová ocel, tvrdokov, diamant), zatížením a dobou zatížení. Další rozdíl v metodách lze pozorovat ve způsobu zatěžování a odečítání. Zatěžovat lze buď ihned plnou silou nebo nejprve využít předzatížení. Hodnoty tvrdosti závisí na způsobu použité zkušební metody a zkušební podmínky nemohou být extrapolovány jedna za druhou nebo jenom pouze v omezeném rozsahu. V průmyslové praxi lze však pozorovat snahu o využití několika univerzálních metod. [27]

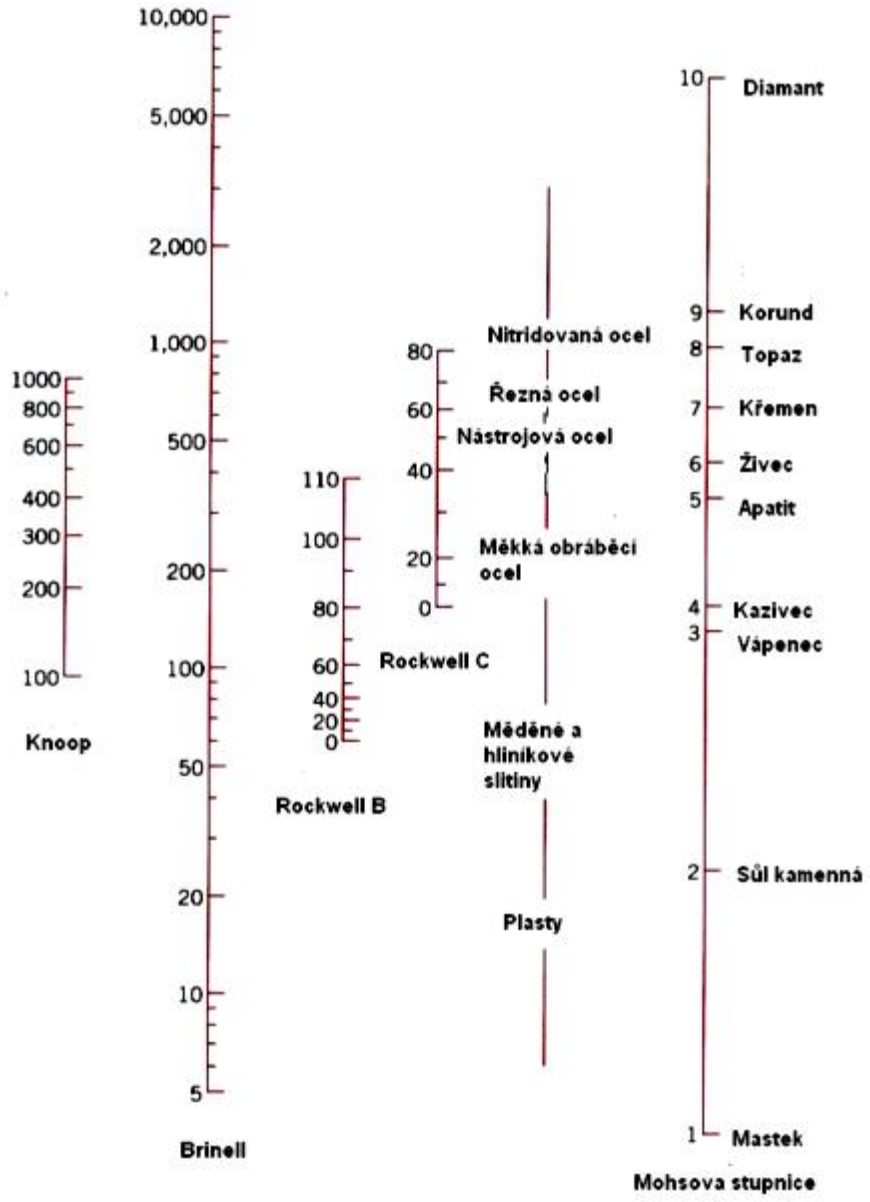
Měření tvrdosti u plastů uvažuje jejich specifické materiálové chování. Polymerní materiály jsou houževnaté, v případě pryže i pružné, jejich povrchy se více či méně deformují. Tvrdostní zkoušky se proto vyvinuly v měření odporu celého objemu proti vtlačování tvrdých těles definovaných tvarů. Oproti měření tvrdosti u kovů (jež jsou plastické), kdy se vyhodnocuje tvrdost podle velikosti stopy, kterou indentor zanechal, se u polymerů vyhodnocuje, díky jejich viskoelastickému chování, namísto stopy rovnovážná hloubka vniknutí tělíska při určité konstantní síle vtlačování. Při vyhodnocení odporu celého objemu je tvr-

dost vyjádřením tuhosti a u některých metod jsou dosahovány dobré korelace mezi tvrdostí a modulem pružnosti. Protože pryž má značně nižší modul a rozdílné deformační vlastnosti, jsou konstruovány speciální přístroje pro stanovení tvrdosti pryže. [28]

Faktory ovlivňující výsledky zkoušky:

- Zkušební teplota,
- Doba zatížení,
- Doba trvání plného zatížení
- Historie materiálu (předchozí zpracování, skladování apod.)

Navíc jsou výsledky zkoušky ovlivňovány orientací, reziduálním napětím a morfologií (nadmolekulární struktura, plniva apod.).



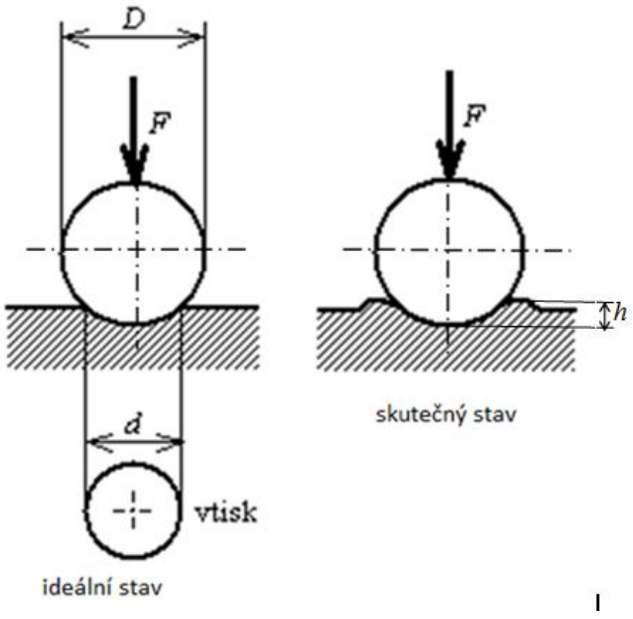
Obr. 20. Porovnání různých stupnic tvrdosti

4.1 Měření tvrdosti metodou vtlačování kuličky

Dříve se k měření tvrdosti polymerů využívalo zkoušky podle Brinella stejně jako u kovů. Používaly se kuličky různého průměru, pro určité skupiny materiálů. Postupem času byla metoda upravena do dnešní podoby, kdy se používá již jen jeden průměr kuličky a různá zatížení. Metoda je specifikovaná v normě ČSN EN ISO 2039-1 (640619): Plasty - Stanovení tvrdosti - Část 1: Metoda vtlačením kuličky.

Podstatou zkoušky je vtláčení kuličky pod specifikovaným zatížením do povrchu zkušebního vzorku. Hloubky vtlačení je měřena pod zatížením a plocha je vypočtena z hloubky vtisku. Tvrdost je následně vypočtena dle vztahu (1). [29]

$$Tvrdost\ vtlačením\ kuličky = \frac{Použité\ zatížení}{Plocha vtlačení} \tag{1}$$



Obr. 21. Princip metody vtláčení kuličky [29]

Dle obr. 21. v ideálním případě nedochází k deformaci materiálu v okolí vtlačované kuličky, ale při reálných podmínkách dojde k vytlačení okolního materiálu kolem kuličky. Tento jev je následně nutno uvažovat při hodnocení. Po odlehčení kuličky zůstane část měřeného materiálu ireverzibilně deformována. Hloubku h můžeme rozložit na dvě hlavní složky. Na složku reverzibilní (vratnou, elastickou) h_{rev} a ireverzibilní h_{ir} (nevratnou, plastickou). Reverzibilní složka deformace, která je elastického (popř. viskoelastického) charakteru souvisí přímo s Youngovým modulem E a poissonovým číslem μ. Ireverzibilní složka je pak ve vztahu k plastickému toku. Většina metod výpočtu pracuje pouze s hodnotou h a jednotlivé složky od sebe navzájem neodděluje. [30]

4.1.1 Zkušební zařízení

Zkušebním zařízením (obr. 22.) je tvrdoměr, jež se skládá z rámu s nastavitelnou základnou, ta je opatřena deskou pro uložení zkušebního vzorku, a měřicí kuličky s příslušnými nástavci a dále zařízením pro aplikaci zatížení (bez vzniku rázů). Tvrdoměr je dále vyba-

ven zařízením pro měření hloubky vtlačení měřicí kuličky v potřebném rozsahu a přesnosti (±0,005mm). Při aplikaci zatížení nesmí dojít k deformaci přístroje nad povolenou mez. Měřicí kulička je vyrobena z leštěné tvrzené oceli a rovněž nesmí docházet k její deformaci či poškození. Průměr kuličky musí být (5,0±0,05mm). Časové úseky jsou měřeny s přesností ±0,1 s. [31], [27]

Obr. 22. Univerzální tvrdoměr [32]

4.1.2 Provedení zkoušky

Zkouška se provádí ve stejném prostředí, které se používá ke kondicionování zkušebních těles. Prostředí je specifikováno v normě ČSN EN ISO 291 (640204): Plasty - Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení. Zkušební vzorek se umístí na opěrnou desku tak, aby na ní spočíval celým svým povrchem a aby jeho plochy byly kolmé ke směru působení zátěže. Aplikuje se počáteční zatížení F_0 = 9,8 ± 0,1 N v místě, které leží minimálně 10 mm od okraje zkušebního tělesa. Hloubkoměr se vynuluje a poté se zvolna bez rázu aplikuje zkušební zatížení F_m po dobu 2 až 3 sekund tak, aby dosažená hloubka vtlačení h po opravě na deformaci rámu ležela v rozsahu 0,15 mm až 0,35 mm. Leží-li hodnoty hloubky vtlačení po 30 s mimo tento rozsah, změní se zkušební zatížení, aby se docílilo hloubky

vtlačení v uvedeném rozsahu. Zaznamená se počet měření, při nichž nebylo dosaženo správné hloubky vtlačení. Po uplynutí 30 s působení zkušebního zatížení F_m se změří hloubka vtlačení pod zatížením h_1. Aby výsledky nebyly ovlivněny lokálními nedokonalostmi na zkušebním tělese, provádí se na jednom zkušebním tělese několik stanovení a je nutné, aby místa aplikace měřicí kuličky byla vzdálena minimálně 10 mm od sebe navzájem i od okraje zkušebního tělesa. Provádí se deset platných zkoušek na jednom nebo více zkušebních tělesech. [31]

4.1.3 Vyhodnocení zkoušky

K výpočtu hodnoty tvrdosti se používá redukovaných hodnot F_r a h_r na hloubku vtisku 0,25 mm.

$$HB = \frac{F_r}{\pi \cdot h_r \cdot D} \tag{2}$$

Kde: HB – tvrdost vtlačením kuličky [N. mm^{-2}]

F_r – redukované zkušební zatížení [N]

h_r – redukovaná hloubka vtisku (h_r =0,25 mm)

D - průměr kuličky [mm]

π - Ludolfovo číslo

$$F_r = \frac{0{,}21 \cdot F_m}{h - h_r + 0{,}21} \tag{3}$$

Kde: F_r – redukované zkušební zatížení [N]

h_r – redukovaná hloubka vtisku (h_r =0,25 mm)

h – hloubka vtisku [mm]

F_m – zkušební zatížení [N]

Pokud se měří okraje důlku d ,pak platí:

$$h = \frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}} \tag{4}$$

Kde: d – průměr okraje důlku [mm]

D – průměr kuličky [mm]

h – hloubka vtisku [mm]

Výsledky se udávají ve formě např. *HB* 49 / 30 = 40 $N.mm^{-2}$, kde číselné hodnoty postupně představují zatížení v newtonech, dobu měření v sekundách a naměřenou tvrdost materiálu. Indentorem pro tuto metodu je kulička z leštěné tvrzené oceli. Její rozměr, zkušební zatížení a doba působení zatížení, jsou shrnuty v tabulce (tab.4.)

4.1.4 Zkušební vzorky

Zkušebním vzorkem musí být rovná hladká část desky tvaru hranolu o takové velikosti, aby byl minimalizován vliv okrajů na výsledky zkoušky; např. 20 mm x 20 mm. Odpovídající plochy zkušebního vzorku musí být rovnoběžné. Povrch zkušebního vzorku spočívající na desce nesmí po zkoušce vykazovat žádnou deformaci. Je-li tloušťka zkušebního vzorku menší než 4 mm, je možné umístit několik zkušebních vzorků na sebe. Hodnoty tvrdosti naměřené na navršených zkušebních vzorcích a na jednotlivém zkušebním vzorku stejné tloušťky se mohou lišit. Zvláště u zkušebních vzorků vstřikovaných ze semikrystalických termoplastů je v některých případech obtížné získat zkušební vzorky, která jsou přesně rovné. Tomuto problému se lze vyhnout použitím kruhové opěrné desky o průměru (10 ± 1) mm. Uvedený průměr desky je dostačující pro perfektně rovné zkušební vzorky. [31],[33]

Tab. 4 Průměr kuličky, doba působení a velikost zatížení

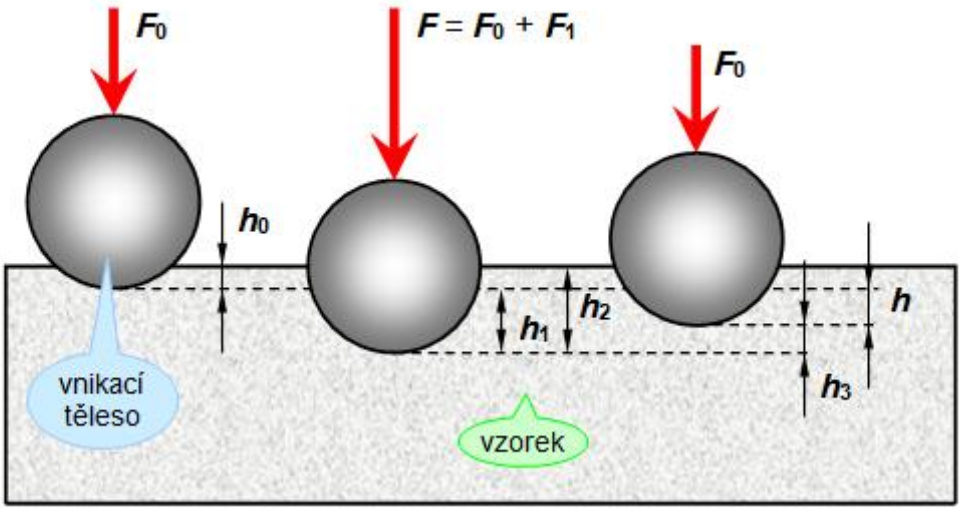
Průměr kuličky [mm]	Doba působení zatížení [s]	Zkušební zatížení[N]
5,00±0,05	30	49±1%
		132±1%
		358±1%
		961±1%

4.2 Měření tvrdosti dle Rockwella

Měřítkem pro posouzení tvrdosti není u této metody plocha vtisku jako u jiných, ale je jím hloubka vtisku. Primárně byla tato metoda určena pro zkoušení kovových materiálů, avšak s jistými modifikacemi je vhodná i pro polymerní materiály. Metoda je specifikovaná v normě ČSN EN ISO 2039-2 (640619): Plasty - Stanovení tvrdosti - Část 2: Tvrdost dle Rockwella. [30]

4.2.1 Podstata metody

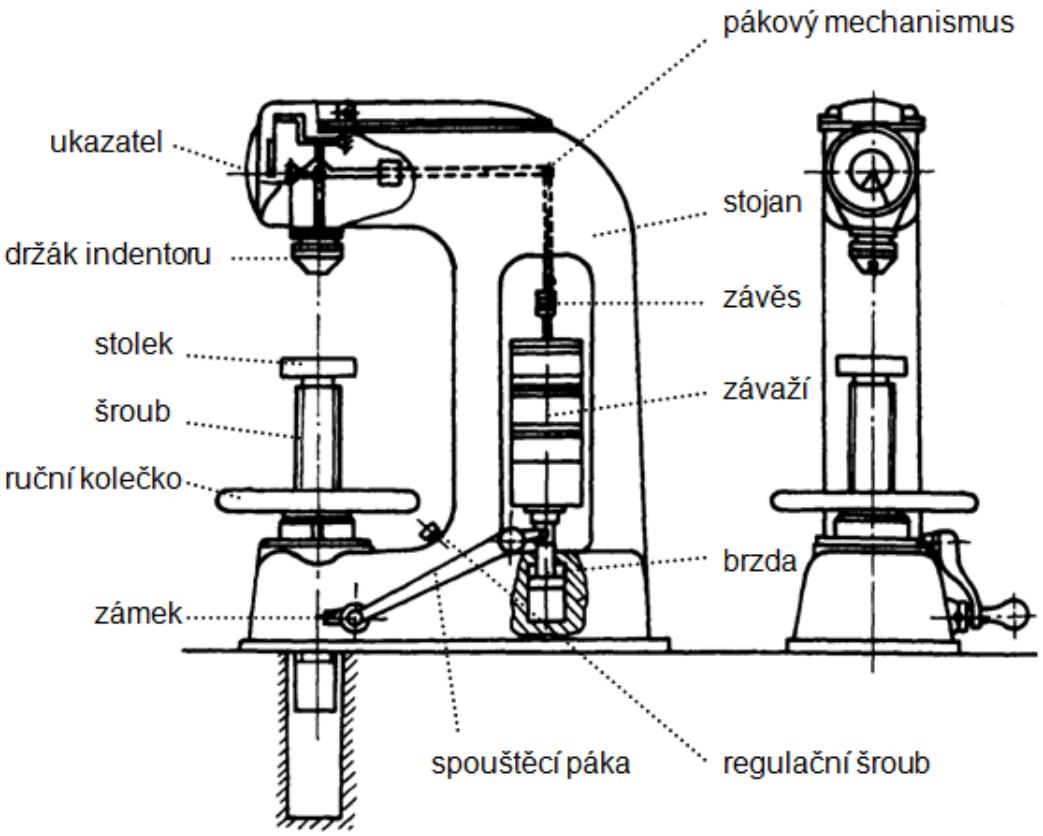
Princip této metody spočívá v postupném (dvoustupňovém zatížení) vtlačování vnikajícího tělesa do povrchu zkušebního tělesa a změření trvalé hloubky vtisku *h*. Požadovaný vtisk vznikne aplikováním konstantního předběžného a následně přídavného zatížení, poté následuje návrat k témuž předběžnému zatížení. Vnikajícím tělesem je ocelová kulička o definovaném průměru. Celkové zkušební zatížení *F* se skládá z předběžného zatížení F_0 a přídavného zatížení F_1.[28]



Obr. 23. Schéma měření tvrdosti dle Rockwella [34]

4.2.2 Zkušební zařízení

Zkušebním zařízením je standardní Rockwellův tvrdoměr, který se skládá z tuhého rámu, na němž je umístěn nastavitelný držák s kruhovou deskou o průměru minimálně 50 mm pro zkušební těleso. Dále jsou součástí zařízení měřicí kuličky s příslušnými držáky a zařízení pro aplikaci různých zatížení. [35]



Obr. 24. Schéma zařízení pro měření tvrdosti dle Rockwella [34]

Tvrdoměr má 15 stupnic určených pro materiály různých tvrdostí. Označují se velkými písmeny. Pro polymery se používá stupnice *M*, *L* a *R*. Stupnice *E* je použita pouze pro kalibraci. Základní stupnice je *M*. Jestliže se při plném zatížení naměří více než 150 dílků, je měřený materiál příliš měkký. Místo stupnice *M*, je třeba použít další stupnici tedy *L*. [36]

Měřicí kulička se nesmí během zkoušky deformovat nebo vykazovat po zkoušce poškození. Měřicí kulička je spojena s číselníkovým úchylkoměrem nebo jiným zařízením pro měření hloubky vtlačení měřicí kuličky s přesností na 0,001 mm. Je vhodné, aby byl úchylkoměr kalibrován v Rockwellově stupnici tvrdosti (tzn. 1 dílek Rockwellovy stupnice = 0,002 mm). V současné době využít velikou škálu tvrdoměrů v různých provedeních např. analogový stolní tvrdoměr nebo digitální motorizovaný tvrdoměr s podílem automatizace.

4.2.3 Provedení zkoušky

Zkouška se obvykle provádí při teplotě od 10ºC do 35ºC. V případě, kdy chceme docílit nejpřesnějších hodnot, se zkouška provádí ve stejném prostředí, podle normy ČSN EN ISO 291 Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení. Vzorek musí být položen na tvrdé podložce a je důležité, aby se během zkoušky nepohnul. Styčné plochy musí být čisté a bez cizích tělísek. Vnikající těleso se vtlačuje do zkušebního vzorku zatížením směřujícím kolmo k jeho povrchu, bez rázu a bez chvění. Aplikuje se předběžné zatížení a číselníkový úchylkoměr se nastaví na nulu. Do 10 sekund po aplikaci předběžného zatížení se aplikuje přídavné zatížení, které se odlehčí po 15 sekundách. Po odstranění přídavného zatížení, které nastalo po 15 sekundách, se odečte na úchylkoměru nejbližší dílek stupnice. Na jednom povrchu zkušebního tělesa se provede pět měření. Měření se nesmí provádět 10 mm od okraje zkušebního tělesa ani od sebe navzájem. Hodnoty tvrdosti dle Rockwella by měly v ideálním případě ležet v rozsahu 50 až 115. Hodnoty, které leží nad tímto rozsahem, jsou nepřesné a měření se musí opakovat s použitím přísnější stupnice. [35]

4.2.4 Vyhodnocení zkoušky

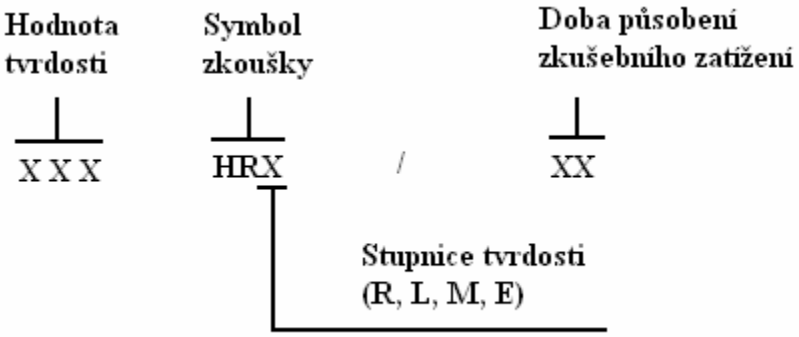
Tvrdost podle Rockwella se vypočítá podle následujícího vzorce, tento vzorec platí pouze pro rozsah stupnic *M, L, R* a *E*:

$$HR = 130 - e \tag{5}$$

Kde: *HR* – hodnota tvrdosti dle Rockwella

e –hloubka vtlačení po odstranění přídavného zatížení, v jednotkách 0,002 mm

Zápis hodnot tvrdosti dle Rockwella je schematicky znázorněn na obr. 25.



Obr. 25. Označení tvrdosti dle Rockwella [26]

Hodnotu tvrdosti podle Rockwella nelze obecně převést na jiné tvrdosti nebo pevnost v tahu. Tyto přepočty lze používat jen tehdy, pokud jsou k dispozici spolehlivé podklady.

4.2.5 Vnikací těleso (indentor) a zkušební zatížení

Pro měření tvrdosti dle Rockwella se využívá kuličky z leštěné tvrzené oceli. Její rozměr, předběžné a přídavné zatížení jsou shrnuty v tabulce (tab. 5).

Tab. 5 Zatížení a průměr kuličky pro měření tvrdosti dle Rockwella

Stupnice tvrdosti	Přídavné zatížení [N]	Předběžné zatížení [N]	Průměr kuličky [mm]
R	588,4	98,07	12,7± 0,015
L	588,4	98,07	6,35± 0,015
M	980,7	98,07	6,35± 0,015
E	980,7	98,07	3,175± 0,015

Maximální povolená odchylka předběžného zatížení a přídavného zatížení je 2%. V normě je stupnice E použita pouze pro kalibraci.

4.2.6 Zkušební těleso

Zkušebním tělesem by měla být plochá rovná deska o minimální tloušťce 6mm. Pokud nejsme schopni splnit minimální tloušťku zkušebního tělesa, tak lze zkušební těleso složit z více tenčích zkušebních těles o stejné tloušťce a ze stejného materiálu za předpokladu, že povrchy jednotlivých těles jsou zcela v kontaktu a kontakt není narušen nějakými nedokonalostmi. Zkušební vzorek nemusí být tvaru kotouče. Veškerá vtlačení musí být provedena na jednom povrchu zkušebního tělesa. Po zkoušce se nesmí najít na podložce znatelný vtisk po měřicím tělísku.[33]

4.3 Měření tvrdosti dle Vickerse

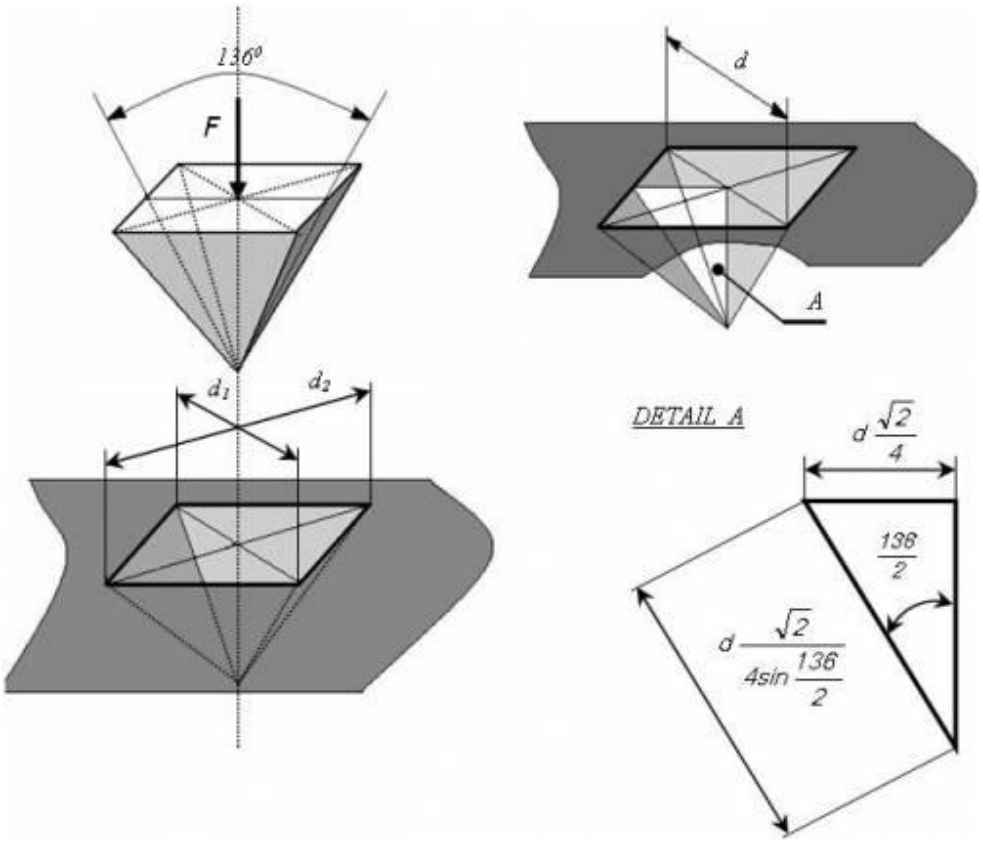
Metoda měření tvrdosti dle Vickerse je podobná jako předchozí metody, do povrchu zkušebního vzorku se vtlačuje pravidelný čtyřboký diamantový jehlan. Pro polymerní materiály není tato zkouška normalizována v žádné normě ČSN, ISO nebo DIN. Jedná se o velmi přesnou a citlivou metodu, používá se především laboratorně.

4.3.1 Podstata metody

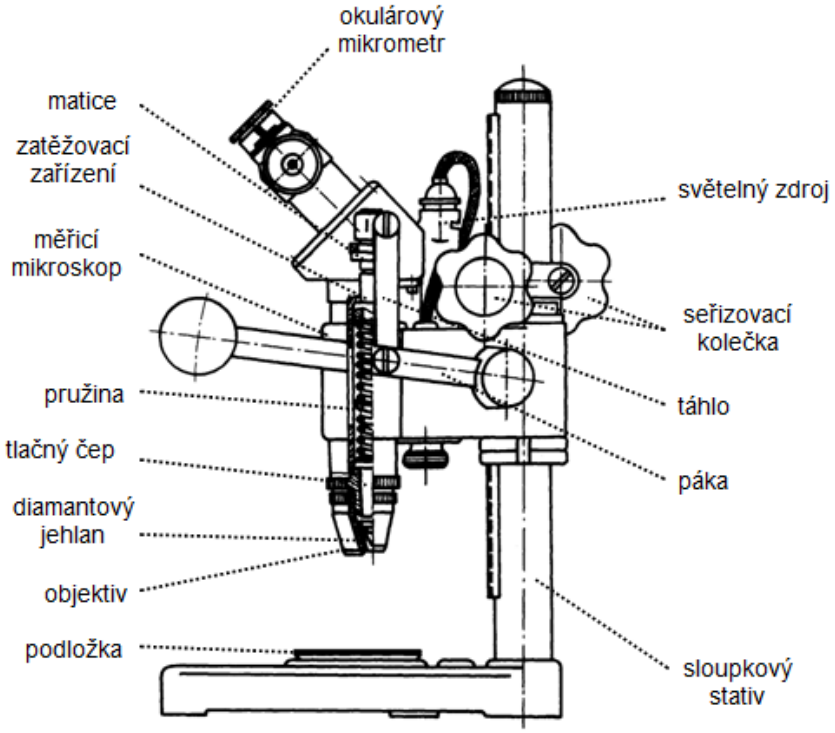
Diamantové vnikací těleso ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a s daným vrcholovým úhlem 136° mezi protilehlými stěnami je vtlačováno do povrchu vzorku. Následně je měřena úhlopříčka vtisku (zjišťujeme aritmetický průměr délek obou naměřených úhlopříček d_1 a d_2), která zůstane po odlehčení zkušebního zatížení F. Tvrdost podle Vickerse je vyjádřená jako poměr zkušebního zatížení k ploše povrchu

vtisku, jenž se uvažuje jako pravidelný čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou a s vrcholovým úhlem rovnajícím se úhlu vnikacího tělesa. [33]

Předností Vickersovy metody je, že lze použít různých zatížení, aniž se změní hodnoty tvrdosti. Pouze u malých zatížení jsou zjišťované hodnoty poněkud větší. Úhlopříčka se proměřuje pomocí mikroskopu a byl zkonstruován přístroj, který používá k měření tvrdosti mikrojehlan. Mikrojehlan zanechává stopu o rozměrech několika μm. Tyto mikrotvrdoměry se používají k měření struktury různých polymerních technických dílců, u nichž lze zkoušet jednotlivé strukturní fáze, například amorfní fázi nebo tvrdost sférolitů. V takových případech je zatížení úměrně menší a celé zařízení je zamontováno v mikroskopu, který umožňuje měřit s dostatečnou přesností rozměr úhlopříčky.[38]



Obr. 26. Zkouška tvrdosti podle Vickerse – vyhodnocení vtisku[36]



Obr. 27. Schéma přístroje na měření tvrdosti podle Vickerse [39]

4.3.2 Provedení zkoušky

Zkouška se obvykle provádí při teplotě od 10ºC do 35ºC. Ve zvláště důležitých a přesných případech, kdy chceme docílit nejpřesnějších hodnot, se zkouška provádí v prostředí, jak je uvedeno v normě ČSN EN ISO 291 - Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení. Při zkoušce se použije zkušební zatížení podle tab. 5. Vzorek musí být položen na tvrdé podložce a je důležité, aby během zkoušky nedošlo k jeho pohybu. Styčné plochy musí být čisté a bez cizích tělísek. Vnikající těleso se vtlačuje do zkušebního vzorku zatížením směřujícím kolmo k jeho povrchu. Doba, po kterou zatěžujeme zkušební sílou, nesmí být menší než 2 sekundy a delší než 8 sekund. Při zkouškách, kde se používá nízké zatížení, nesmí celková doba překročit 10 sekund. Doba působení zatěžující síly se musí pohybovat od 10 do 15 sekund. Rychlost vnikacího tělesa při vtlačování do povrchu vzorku nesmí překročit 200µm·s^{-1}.[33]

Po dobu zkoušky musí být zkušební přístroj chráněn proti rázům a chvění, které mohou ovlivnit výsledek zkoušky. Změří se délky úhlopříček d_1 a d_2. Pro stanovení tvrdosti podle Vickerse se použije aritmetický průměr u obou změřených úhlopříček.

Tab. 6 Dělení metody měření tvrdosti dle Vickerse [33]

Označení	Symbol tvrdosti	Zkušební zatížení F [N]	Zkušební metoda
Zkouška tvrdosti podle Vickerse	≥HV 5	F ≤ 49,03	ČSN EN ISO 6507-1
Zkouška tvrdosti podle Vickerse při nízkém zatížení	HV 0,2 až HV 5	1,961 ≤ F ≤ 49,07	ČSN EN ISO 6507-2
Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse	< HV 0,2	0,09807 ≤ F ≤ 1,961	ČSN EN ISO 6507-3

4.3.3 Vyhodnocení zkoušky

Tvrdost podle Vickerse *HV* se vyjádří poměrem zatížení *F* a plochy vtisku *S*. Plocha vtisku se získá ze vztahu:

Obsah plochy vtisku:

$$S = \frac{d_{1,2}}{2 \cdot sin\frac{136}{2}} \tag{6}$$

Kde: S –plocha vtisku [mm^2]

$d_{1.2}$ – aritmetický průměr úhlopříček [mm]

Tvrdost podle Vickerse je pak:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{1{,}8544 \cdot F}{d_{1,2}{}^2} \tag{7}$$

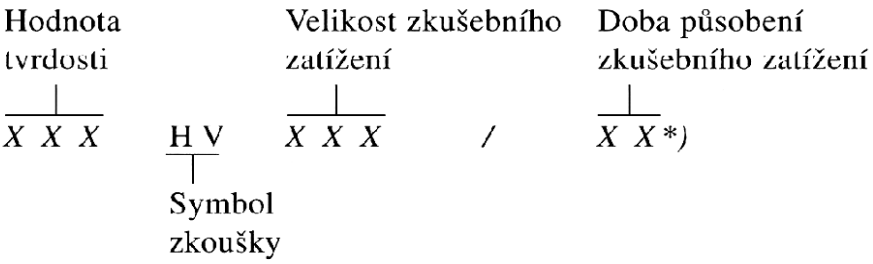
Kde: F – zatěžující síla [N]

$d_{1.2}$ – aritmetický průměr úhlopříček [mm]

S – plocha vtisku [mm^2]

HV- hodnota tvrdosti podle Vickerse [MPa]

Zápis výsledné tvrdosti se provádí dle obr. 28.



Obr. 28. Obecné schéma pro označení zkoušky tvrdosti dle Vickerse[26]

* - udává se tehdy, liší-li se od stanovené doby, tj. (10 až 15) s.

Příklad označení tvrdosti: 640 HV 30 – tvrdost podle Vickerse 640 stanovená při zkušebním zatížení 294,2 N působícím po dobu 10 s do 15 s

640 HV 30/20*) – tvrdost podle Vickerse 640 stanovená při zkušebním zatížení 294,2 N působícím po dobu 20 s .

4.3.4 Zkušební vzorky

Zkouška se provádí na povrchu, který je hladký, rovný, bez cizích tělísek a zejména úplně bez mazadel. Povrch zkušebního vzorku musí být upraven tak, aby dovolil přesné měření rozměrů vtisku. Při zkouškách na zakřivených plochách se používá opravných součinitelů. Pro zkoušky tvrdosti obecně platí, že zkušební tělesa mají mít takové rozměry, aby výsledek zkoušky nebyl ovlivněn okrajovými efekty, výškou vzorku a tvrdostí podložky. Velice důležité je dodržet minimální tloušťku zkušebního vzorku. Při zkouškách na zakřivených plochách se používá opravných součinitelů. [36]

Empiricky byl nalezen mezi hloubkou vtisku h, zatížením F a minimální tloušťkou vzorku t vztah (8):

$$t = 1{,}945 \cdot \sqrt{\frac{F}{HV}} + 10 \cdot h \tag{8}$$

Kde: F – zatěžující síla [N]

h – hloubka vtisku [mm]

t – minimální tloušťka vzorku [mm]

HV– hodnota tvrdosti podle Vickerse [MPa]

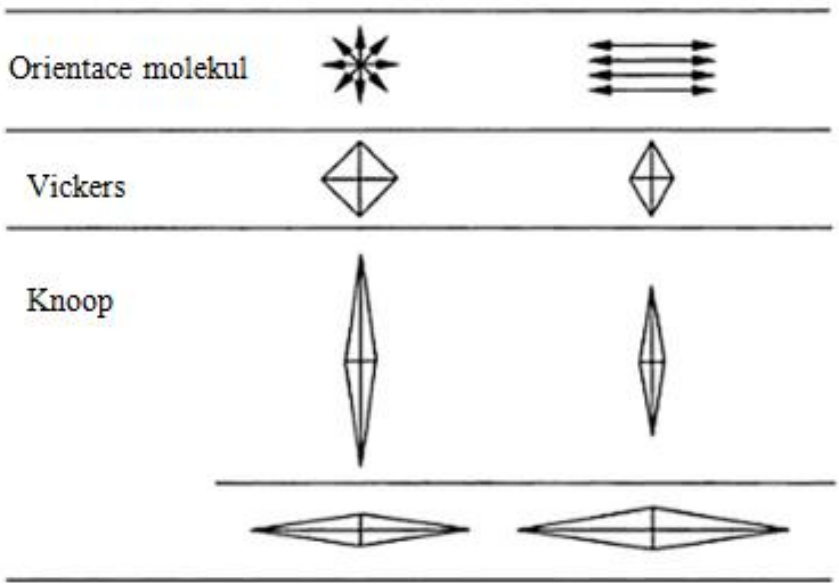
4.4 Měření tvrdosti dle Knoopa

4.4.1 Podstata metody

Metoda měření tvrdosti podle Knoopa je podobná metodě měření tvrdosti podle Vickerse, ale má dvě základní odlišnosti. První odlišností je tvar indentoru, jedná se o čtyřboký jehlan (podstavou je kosočtverec) s vrcholovými úhly 172,5° a 130° (poměr úhlopříček je 7,114 :1). Druhým rozdílem je, že tvrdost dle Knoopa (HK) je v porovnání s Vickersem vypočítána pomocí promítnuté plochy vtisku, kdežto u výpočtu tvrdosti podle Vickerse se vychází z plochy vtisku.

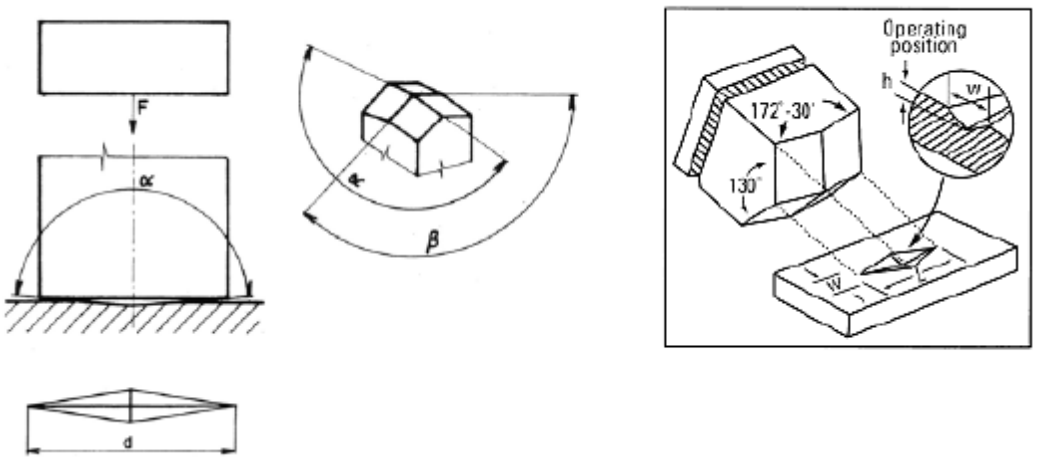
Tvrdost podle Knoopa je převážně určena pro zjištění materiálové anizotropie za pomoci posuzování získaných hodnot tvrdosti v závislosti na směru měření. Obrázek (obr. 29) znázorňuje vliv orientace na tvar vtisku a rozdíl mezi metodou dle Knoopa a dle Vickerse. V případě orientovaného materiálu při použití metody podle Vickerse, již není tvar vtisku symetrický. Kratší úhlopříčka vtisku leží rovnoměrně ve směru orientace a delší leží kolmo ke směru orientace. Vyšších hodnot tvrdosti je dosaženo ve směru orientace než kolmo na směr orientace molekul.

Jiné podmínky jsou při použití nesymetrického jehlanu jako zkušebního tělíska. Průběh napětí pod indentorem již není symetrický (kromě vyššího napětí dosaženého ve směru kratší hlavní osy. Pokud delší hlavní osa leží rovnoběžně ve směru orientace, maximální napětí leží kolmo k preferované orientaci makromolekul a vede ke zvětšení hloubky vtisku tedy nižší hodnotě tvrdosti. Naopak pokud je delší hlavní osa orientovaná kolmo k preferované orientaci makromolekul, maximální napětí se vyskytuje rovnoběžně s orientací molekul, to vede ke zmenšení hloubky vtisku. Díky těmto vztahům, metoda měření tvrdosti dle Knoopa reaguje mnohem citlivěji na materiálovou anizotropii než tvrdost podle Vickerse.



Obr. 29. Vliv orientace makromolekul na tvar vtisku, porovnání metody dle Knoopa a Vickerse [27]

Jelikož je hloubka vtisku pouze asi 1/30 délky delší úhlopříčky, je tato metoda určena převážně pro testování velice tenkých vrstev, oblastí blízko hran, plastové fólie a povlaky. Je důležité zmínit, že povrch zkušebního vzorku musí být extrémně rovný, aby bylo možno dobře rozeznat stopu po vnikacím tělísku.[27], [40]



Obr. 30. Podstata zkoušky tvrdosti dle Knoopa [40]

4.4.2 Provedení zkoušky

Zkušební těleso musí být uloženo na tuhé podložce, tak aby se během zkoušky nepohnulo. Vnikající těleso (indentor) se zatlačuje do zkušebního tělesa zkušebním zatížením směřujícím kolmo k jeho povrchu. Doba od začátku zatěžování až do jeho plné hodnoty nesmí

překročit 10 s. Rychlost přibližování vnikajícího tělesa musí být v rozmezí od 15 μm..s^{-1} do 70 μm s^{-1}. Doba plného zkušebního zatížení musí být v rozmezí 10 až 15 s. Jednotlivé vtisky musí být umístěné tak, aby byla splněna podmínka, že vzdálenost středů dvou sousedních vtisků musí být nejméně trojnásobek kratší úhlopříčky vtisku (pro ocel, měď a slitiny mědi) a nejméně 6ti-násobek v případě lehkých kovů, olova, cínu a jejich slitin. Vzdálenosti středů každého vtisku od okraje zkušebního vzorku musí být nejméně 2,5x násobek kratší úhlopříčky vtisku (pro ocel, měď a slitiny mědi) a nejméně trojnásobek v případě lehkých kovů, olova, cínu a jejich slitin.[40]

4.4.3 Zkušební těleso

Obdobně jako při měření tvrdosti dle Vickerse musí být umožněno přesné měření delší úhlopříčky vtisku. Hodnocený zkušební vzorek musí mít hladký a rovný povrch, bez okují, mazadel a cizích tělísek. Pokud se jedná o kovový materiál, tak se hodnocený vzorek připravuje jako metalografický výbrus, tzn. nesmí dojít k deformačnímu nebo tepelnému ovlivnění povrchu. Běžně se příprava provádí broušením za mokra a leštěním na diamantových pastách, případně elektroleštěním. Přesná metodika přípravy vzorku se volí dle příslušného materiálu.

4.4.4 Vyhodnocení zkoušky

Tvrdost dle Knoopa je vypočtena s využitím rozměru nejdelší změřené úhlopříčky vtisku.

$$HK = \frac{F}{S} = \frac{14{,}23 \cdot F}{l^2} \tag{9}$$

Kde: F – zatěžující síla [N]

l – délka delší úhlopříčky [mm]

HK– hodnota tvrdosti podle Knoopa [MPa]

S – promítnutá plocha vtisku [mm^2]

4.4.5 Označení tvrdosti

Tvrdost dle Knoopa se označuje symbolem HK, za nímž následuje číslice charakterizující velikost zkušebního zatížení a doba působení zkušebního zatížení v sekundách, liší-li se od předepsané doby (10 až 15 s):

Příklady označení:

640 HV 0,1 = tvrdost dle Knoopa 640 stanovená, při zkušebním zatížení 0,9807 N působícím po dobu od 10 do 15 s

640 HV 0,1/20 = tvrdost dle Knoopa 640 stanovená při zkušebním zatížení 0,9807 N působícím po dobu 20 s [40]

5 MODIFIKACE POLYMERŮ

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

K získání modifikovaných polymerů se používá těchto základních způsobů:

- **fyzikální modifikace** mechanickým smíšením dvou nebo více polymerů

- **mechanochemické modifikace**, při níž mechanickou cestou, např. intenzivním hnětením, za podmínek a přítomnosti látek usnadňujících destrukci, vzniknou reaktivní úseky polymerních řetězců, které se buď navzájem propojí, nebo zreagují s přítomným monomerem schopným polymerace

- **chemické modifikace** na základě chemických reakcí účinných látek s reaktivními skupinami polymerních řetězců [8]

5.1 Chemická modifikace

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

- reakce probíhající prakticky při zachování střední molekulové hmotnosti polymeru, které nazýváme polymeranalogické přeměny
- reakce vedoucí ke změnám střední molekulové hmotnosti polymeru, k nimž patří reakce probíhající při mechanochemické modifikaci a reakce probíhající při síťování polymerů [8]

5.1.1 Polymeranalogická přeměna

Polymeranalogickým přeměnám lze úspěšně podrobit makromolekulární látky se stabilními hlavními řetězci, nejlépe čistě uhlíkatými, proto jsou pro ně vhodné především vinylové a akrylové polymery.

Polymeranalogické přeměny nejlépe probíhají v roztoku nebo alespoň v nabotnaném polymeru, protože rozpouštědlu je umožněn snadnější vzájemný styk reagujících látek. V případě nerozpustných a nebotnajících polymerů usnadňuje reakci jejich rozmělnění na

malé částečky. V takovém případě je pochopitelně důležitý stupeň rozmělnění, charakter povrchu částic, množství a charakter pórů v částici polymeru. Aby se zamezilo rozrušování makromolekulárních řetězců oxidačním štěpením, je lépe provádět tyto reakce v dusíkové atmosféře. [8]

5.2 Fyzikální modifikace

Jedná se o nejjednodušší způsob modifikace polymerů. Mechanickým smíšením dvou nebo více polymerů lze získat směsi s vynikajícími mechanickými vlastnostmi např. u houževnatého PVC připraveného smíšením PVC s butadienakrilonitrilovým kaučukem nebo kaučukovitým chlorovaným polyetylenem. V případě houževnatého polystyrenu se velmi často jako modifikující složky používá butadienstyrenového kaučuku. Přídavkem polyvinylchloridu k butadienakrylonitrilovému kaučuku se zvýší odolnost pryže vyrobené z této směsi vůči ozónu. Přídavek polyvinylchloridu k chloroprenovému kaučuku zase zlevní výslednou pryž při zachování její odolnosti. [8]

5.3 Mechanochemická modifikace

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

- mechanické degradace směsi polymerů
- mechanické degradace polymeru v přítomnosti monomeru. [8]

V prvním případě vznikají modifikované polymery kombinací makroradikálů, eventuelně reakcí makroradikálů s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci. U druhého případu vznikající makroradikály iniciují polymerací přítomného monomeru. V obou případech probíhá současně řada reakcí, které vedou kromě jiného i ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů, lišících se strukturou a délkou bloků. Výsledný produkt není jednoduché (ze strukturního hlediska) jednoznačně definovat ani označit za jednotný. Obvykle je pro tento druh kopolymeru, obsahujícího různé zastoupení uvedených struktur kopolymeru, obsahujícího různé zastoupení uvedených struktur spolu s homopolymery, použit název *interpolymer*. [8]

K mechanochemické modifikaci polymerů lze zařadit tzv. plastikace kaučuků. Jedná se o hnětení na dvouválcích, hnětacích strojích za přítomnosti tzv. plastikačních činidel a při

zvýšené teplotě, nebo ve speciálních vytlačovacích strojích. Touto operací dochází ke štěpení příliš velkých kaučukových makromolekul na menší, tím že makroradikály vzniklé intenzivním hnětením jsou zakončeny kyslíkem přivedeným ze vzduchu nebo radikály vzniklými z plastikačních činidel. Tím dojde k poklesu střední molekulové hmotnosti kaučuku, čímž se uvede do lépe zpracovatelného stavu. [8]

5.4 Modifikace síťováním

Pod tímto pojmem rozumíme vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Vzhledem k ohromné délce makromolekulárních řetězců stačí přídavek zcela malého množství síťovacího činidla, aby molekulová hmotnost polymeru vzrostla nekonečně; makromolekula zesíťovaného polymeru má, jak již bylo uvedeno, rozměry příslušného předmětu (výrobku). Zesíťováním polymerů dochází ke ztrátě jejich rozpustnosti (v rozpouštědlech pouze bobtnají, tedy zvětšují svůj objem), tavitelnost a termoplasticitu a naopak získávají tvarovou stálost za působení zvýšených teplot, někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. Čím vyšší je stupeň zesíťování polymeru, tím obtížněji do něj vnikají nízkomolekulární látky (klesá jeho bobtnavost a navlhavost)

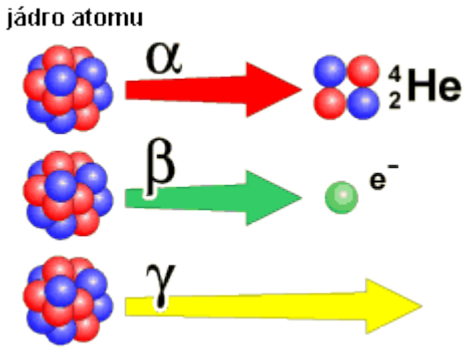
Ke vzniku prostorové sítě polymeru může dojít různými způsoby, zejména:

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

Nejtypičtějším příkladem síťovací reakce je vulkanizace kaučuků, která také představuje historicky nejstarší chemickou modifikaci polymeru.

6 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Ionizující záření je tok hmotných částic nebo fotonů elektromagnetického záření, které mají schopnost ionizovat atomy prostředí nebo excitovat jejich jádra. Vzniká jako průvodní jev jaderných procesů (u rentgenového záření procesů odehrávajících se v elektronovém obalu atomů). Při těchto procesech se dostává jádro (nebo obal) atomu do excitovaného stavu, stává se energeticky nestabilní. Stabilní stav získá právě vyzářením energie ve formě částic nebo fotonů elektromagnetického záření. **Přímo ionizující záření** je tvořeno nabitými částicemi (elektrony, pozitrony, protony, částicemi α, β), které mají dostatečnou kinetickou energii k tomu, aby mohly vyvolat ionizaci. **Nepřímo ionizující záření** zahrnuje nenabité částice (fotony, neutrony), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární, přímo ionizující částice. Ionizace prostředí je pak způsobena těmito sekundárními částicemi.[41], [42]



Obr. 31. Ionizující záření[41]

Tab. 7. Vlnová délka a frekvence vybraných druhů elektromagnetického záření

Typ záření	Vlnová délka [µm]	Frekvence [Hz]
Viditelné	10^{-1}	10^{14}
Ultrafialové (UV)	$10^{-2} – 1$	10^{15}- 10^{17}
Mikrovlnné	$10^{3} – 10^{5}$	10^{10} - 10^{12}
Elektronové	$10^{-7} – 10^{-4}$	10^{18} - 10^{21}
Gama	$10^{-9} – 10^{-7}$	10^{21} - 10^{23}

6.1 Korpuskulární záření

Korpuskulárně vlnový dualismus se vyznačuje tím, že vlnění se může chovat jako proud částic a částice naopak jako mohou vykazovat vlnové vlastnosti. Existuje jedno důležité kritérium, podle něhož lze určit, zda záření má vlnovou či korpuskulární podstatu. Tímto kritériem je **klidová hmotnost m_o** kvant tohoto záření. Klidová hmotnost m_o je hmotnost částice měřená v inerciální vztažné soustavě, v níž je částice v klidu.

Záření vlnové ($m_o = 0$) : kvanta tohoto záření nemají klidovou hmotnost, jsou to kvanta vlnění, pohybující se rychlostí světla. Pokud jsou zabrzděna, odevzdají veškerou svou energii a zaniknou. V jaderné fyzice do této skupiny patří pouze **elektromagnetické záření**, jehož kvanta jsou fotony.

Záření korpuskulární ($m_o > 0$) : kvanta tohoto záření mají nenulovou klidovou hmotnost, jedná se o proud hmotných částic pohybujících se rychlostí menší než rychlost světla, které si zachovávají svou existenci i po zastavení pohybu. Patří zde hlavně záření α, β^- ,$\beta+$, protonové záření, proud deuteronů a těžších jader, neutronové záření, neutrinové záření a řada dalších druhů záření vznikajícího při vysokoenergetických srážkách elementárních částic. [42], [44]

6.1.1 Záření α

Radioaktivní přeměna α je nejčastější případ spontánní emise těžké částice z jádra. Setkáváme se s ní pouze u těžkých přirozených radionuklidů, což je vysvětlitelné vzájemným odpuzováním jaderných protonů, tedy účinkem sil, které rychle rostou se stoupajícím protonovým číslem. Vzhledem k tomu, že tyto čtyři nukleony mají velkou vazebnou energii, chová se jejich seskupení jako jedna částice. Částice α nese vzhledem k přítomnosti dvou protonů dva kladné elementární náboje. Částice α se skládá ze dvou protonů a dvou neutronů, jde tedy o jádro helia (označení He^{2+}.). Proud α částic se označuje jako záření alfa, z historických důvodů, a to i přesto, že vlastně nejde o elektromagnetické záření. Nejde o fotony, ale částice s nenulovou klidovou hmotností, proto se nemohou pohybovat rychlostí světla, ale pouze nižšími rychlostmi. Vzhledem k tomu, že tyto čtyři nukleony mají velkou vazebnou energii, chová se jejich seskupení jako jedna částice. Částice α nese vzhledem k přítomnosti dvou protonů dva kladné elementární náboje. Při emisi částice α se mateřské jádro mění podle obr. 32. [41]

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Y} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} + \Delta E $$

Obr. 32. Obecný zápis přeměny α[43]

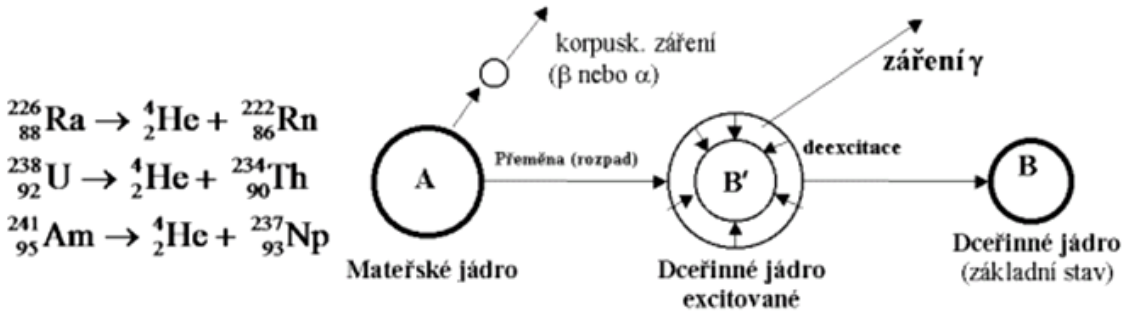
Kde: A - udává celkový počet protonů a neutronů v jádře.

Z - protonové číslo, udává počet protonů v jádře (a tím i počet elektronů v obalu)

X, Y - jádra izotopů před a po přeměně α

E - energetický výtěžek z jedné přeměny ve formě kinetické energie částic a v malé míře také ze vzniklého jádra (v souladu se zákonem zachování hybnosti).

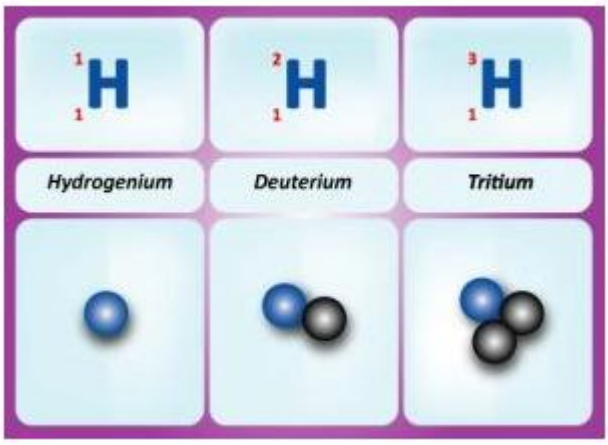
Po přeměně α vzniká dceřiné jádro, které se v periodickém systému prvků nachází o dvě místa vlevo od původního mateřského jádra. Příklady přeměny α jsou znázorněny na obr. 33.



Obr. 33. Příklady přeměny α (vlevo) a obecné schéma přeměny α (vpravo) [41]

Poznámka

Nuklidy se stejným počtem protonů v jádře nazýváme izotopy. Například izotopy vodíku jsou ${}^{1}_{1}H$, ${}^{2}_{1}H$, ${}^{3}_{1}H$. Jejich atomová jádra obsahují vždy jeden proton, ale liší se počtem neutronů. Izotopy vodíku bývá zvykem označovat samostatnými názvy a značkami. (viz. obr. 34)

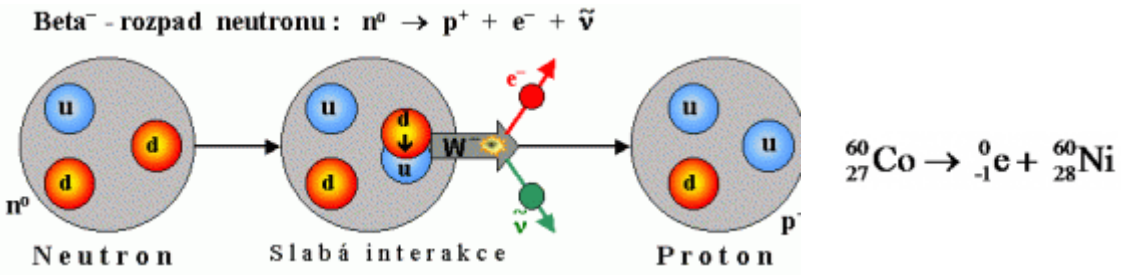


Obr. 34. Izotopy vodíky[40]

6.1.2 Záření β

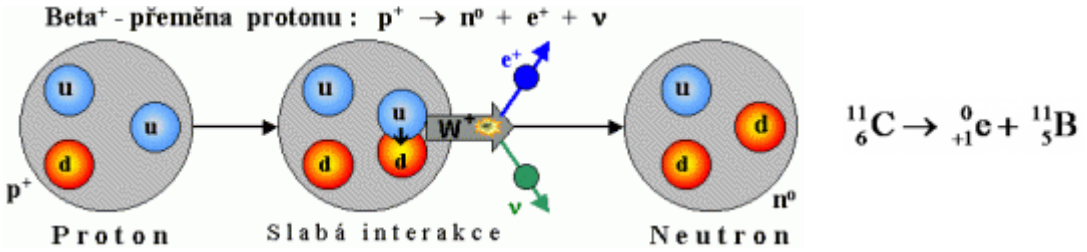
Beta záření přirozených radioaktivních prvků je složeno ze záporných elektronů, a proto je přesněji označujeme β^-, abychom je odlišili od záření β některých umělých radioaktivních nuklid, složených z kladných pozitronů β^+.

Záření beta mínus (β^-) je proud elektronů e-, které vyletují z jádra atomu. Malá hmotnost částic se projevuje výrazným zakřivením trajektorie částic jak v magnetickém, tak v elektrickém poli, avšak na opačnou stranu než záření alfa. Energie elektronů záření dosahuje 10 MeV a jejich rychlost se blíží rychlosti světla. Elektrony v jádře vznikají přeměnou z neutronu, za vzniku protonu a antineutrina. Vzhledem k tomu, že elektrony v jádře nejsou, předchází β^- rozpadu přeměna neutronu(n^o) v jádře na proton (p^+), elektron(e^-) a antineutrino $\bar{\upsilon}$. [41]



Obr. 35. Obecné schéma přeměny β^-(vlevo), příklad přeměny β^-(vpravo) [41]

Záření beta plus (β^+) je proud pozitronů e^+ vyzařovaných některými radionuklidy při jaderných přeměnách. Toto záření je však v praxi velmi vzácné a v drtivé většině případů se setkáme s prvním typem záření. Jádro emituje pozitron, který vzniká přeměnou protonu (p^+) v jádře na neutron (n^o), pozitron (e^+) a neutrino (υ)



Obr. 36. Obecné schéma přeměny β^+ (vlevo), příklad přeměny β^+ (vpravo) [41]

Při průchodu prostředím se zmenšuje energie částic β různými interakcemi s atomy okolí, z nichž nejúčinnější je ionizace, vznik brzdného záření a rozptyl. Brzdné záření se projevuje více než u těžkých částic (γ). Když se elektron přiblíží k elektronovému obalu některého atomu, je silně přibrzděn. Rychlost jádra v klidové soustavě elektronu se pohybuje rychlostí blízkou světla. Elektrony lze urychlovat uměle, v takzvaných urychlovačích elektronů. [45]

6.1.3 Záření γ

Gama záření je elektromagnetické záření s velmi krátkou vlnovou délkou v řádech 10^{-11} až 10^{-13} m., které vzniká v jádře některých radioaktivních prvků. Zpravidla doprovází záření α i záření β. Některé prvky vydávají monochromatické záření jedné vlnové délky. Rádium např. zároveň s paprsky α. Záření gama je vysoce energetické elektromagnetické záření vznikající při radioaktivních a jiných jaderných a subjaderných dějích. Patří mezi záření s velmi krátkou vlnovou délkou (10^{-11} až 10^{-13} m)., která vzniká v jádrech některých radioaktivních prvků, jako je cesium, thorium, iridium či kobalt. Obvykle je definováno jako záření o energii fotonů nad 10 keV. To souvisí s tím, že hranice není stanovena uměle, ale tyto druhy záření se rozlišují dle svého zdroje. Do materiálů proniká lépe než záření α nebo β, ale je méně ionizující. Gama záření vzniká často spolu se zářením α či β při radioaktivním rozpadu jader. Když jádro vyzáří částici α nebo β, nové jádro může být v excitovaném stavu. Do nižšího energetického stavu může přejít vyzářením fotonu gama záření podobně jako elektron v obalu atomu vyzářením kvanta UV záření. [43],[45]

Čistých gama zářičů je málo, záření gama obvykle doprovází alfa nebo beta záření jak bylo uvedeno výše. Energie fotonů gama záření je dána vztahem:

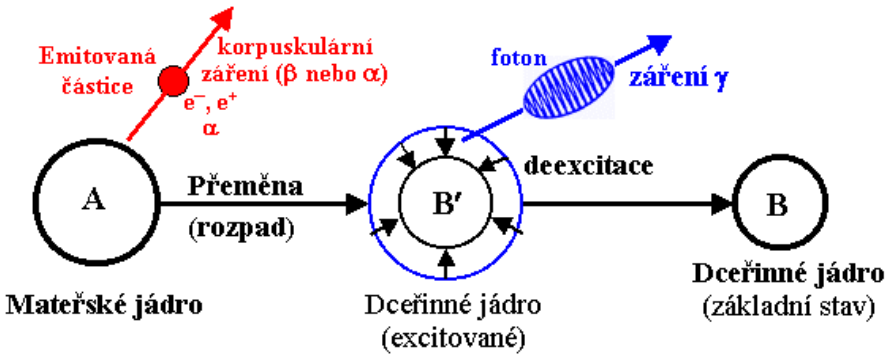
$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (10)$$

Kde: h - Planckova konstanta, $6{,}64.10^{-3}$ J.s;

c - rychlost elektromagnetického záření ve vakuu [$m.s^{-1}$];

λ - vlnová délka záření [m].

Záření gama má čárové spektrum, to znamená, že daný radionuklid emituje pouze fotony s určitými energiemi, které jsou pro jeho přeměnu charakteristické. U prakticky používaných zdrojů záření gama činí jeho energie desítky keV až jednotky MeV. K nejčastěji používaným zdrojům gama záření patří kobalt ^{60}Co, cesium ^{137}Cs a iridium ^{192}Ir. Interakce gama záření s hmotným prostředím se výrazně odlišuje od interakce elektricky nabitých částic. Při průchodu prostředím uvolňují fotony elektricky nabité částice a předávají jim energii dodatečnou k tomu, aby byly schopné prostředí ionizovat a excitovat. Záření γ interaguje s prostředím nepřímo, pomocí fotoelektrického jevu, Comptonova rozptylu a tvorby elektron-pozitronových párů.[41],[42]



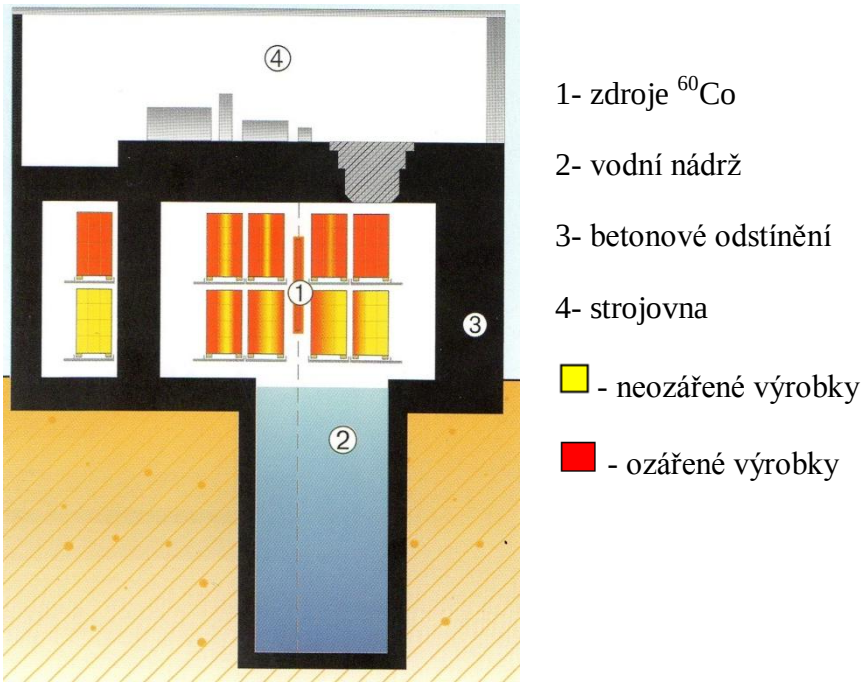
Obr. 37. Obecné schéma přeměny γ [41]

Na pohlcení záření γ je třeba velké masy materiálu. Vhodnější jsou materiály s vyšším atomovým číslem a s vysokou hustotou. Čím energetičtější je záření, tím silnější stínění je zapotřebí. Schopnost materiálu pohlcovat záření zpravidla vyjadřujeme polotloušťkou materiálu, tj. tloušťkou, po jejímž průchodu se původní intenzita záření sníží na polovinu. Například záření γ, jehož intenzitu 1 cm olova zredukuje na 50 %, bude mít poloviční intenzitu také po průchodu 6 cm betonu.

Vysokoenergetická povaha záření gama z něj činí účinný prostředek hubení bakterií, čehož se využívá například při sterilizaci lékařských nástrojů nebo při ošetřování potravin,

zejména masa a zeleniny, aby déle zůstalo čerstvé. Přestože může samo způsobovat rakovinu, používá se při jejím léčení. Přístroj gama nůž využívá několika paprsků záření zaměřených na místo nádoru, aby zničil zhoubným bujením zasažené buňky. V ostatních místech prochází jen jeden paprsek, a proto jsou zdravé buňky méně poškozené a přežijí. [43]

U průmyslových zařízení se zařízením gama se obvykle používá jako zdroj záření radionuklid kobaltu (^{60}Co), který emituje záření gama se střední energií cca. 1,3 MeV a vysokou schopností penetrace. Doba ozařování činí v závislosti na požadované dávce až několik hodin. Oproti elektronovým urychlovačům není možné u gama záření samotný zdroj záření vypnout. Pro bezpečný vstup do ozařovacího prostoru musí být zařízení odcloněno, proto jsou zdroje ^{60}Co ponořeny ve vodní nádrži. Sloupec vady nad zdrojem plní funkci clony. Zjednodušené schéma gama zařízení je na obr. 38. [46]



Obr. 38. Schéma gama zařízení [46]

6.1.4 Srovnání β a γ záření

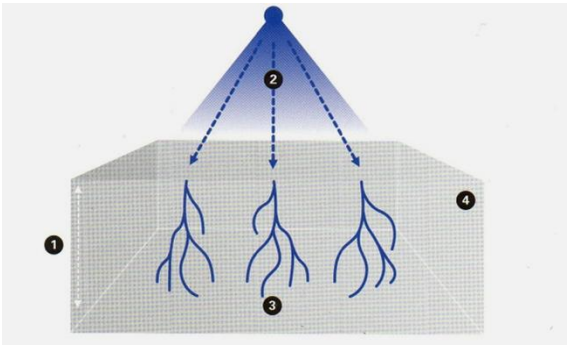
Hlavní rozdíl mezi těmito dvěma typy záření je jejich schopnost pronikat materiálem. Beta záření je více částicový (elektronový) paprsek a proto má limitovanou hloubku průniku materiálem. Oproti tomu gama záření, ve formě elektromagnetické vlny, má mnohem vyšší schopnost pronikat materiálem, při relativně nízké intenzitě dávky ozáření. V zařízeních

využívajících elektronové urychlovače se pracuje s omezenou hloubkou penetrace a s vysokými dávkami záření, zatímco v zařízeních využívajících gama záření jsou aplikovány nižší dávky záření, avšak hloubka penetrace je vyšší.

Dalším rozdílem je, že elektronové urychlovače dodají dávku záření řádově během několika sekund. Pro dodání stejné dávky vyžadují zařízení využívající gama záření několik hodin, v těchto zařízeních avšak dokážou být ozařovány větší objemy najednou.

Pro síťování polymerů jsou převážně využívány elektronové paprsky (záření β), přestože jsou vyžadovány relativně vysoké dávky záření. Oproti tomu gama záření může použito pro kompaktní součásti, díky jeho lepší schopnosti pronikat materiálem. Je obecně vypozorováno, že když jsou polymerní materiály ozářeny, trpí podstatně méně nežádoucími účinky způsobenými oxidací.[46]

Rozdíl mezi zářením β zářením γ je ilustrován na obr. 39. Vlevo jsou znázorněny elektrony pronikající do materiálu, přitom jsou molekuly v ozařovaném materiálu excitovány a ionizovány. Vpravo pronikají kvanta záření γ materiálem. Různými interakčními procesy jou vytvářeny sekundární elektrony a poté excitovány a ionizovány molekuly materiálu. [46]

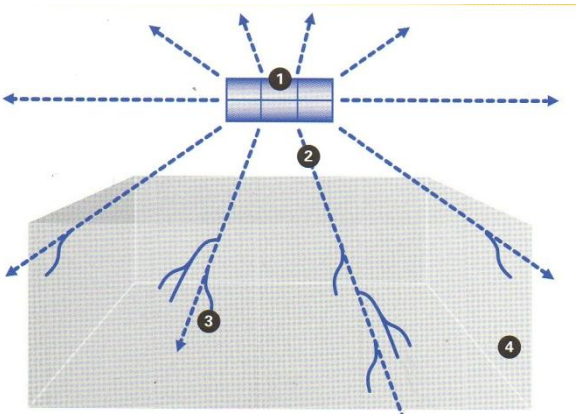


1- hloubka penetrace elektronů

2- primární elektrony

3- sekundární elektrony

4- ozářený materiál



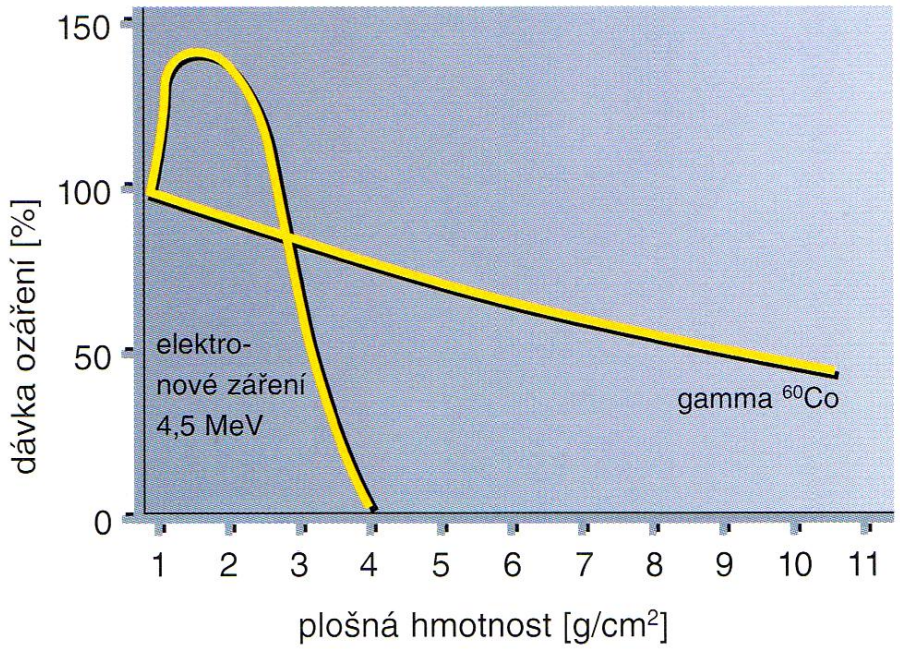
1- zapouzdřený zdroj radiace (^{60}Co)

2- kvanta γ záření

3- sekundární elektrony

4- ozářený materiál

Obr. 39. Porovnání β záření (vlevo) a γ záření (vpravo) [46]



Obr. 40. Schopnost pronikání elektronů (β záření) a gama kvant záření [46]

6.2 Používané jednotky

V oblasti radiačního síťování polymerů je jedním nejdůležitějších ovlivňujících faktorů velikost dávky ozáření (pro dosažení požadovaných změn vlastností materiálu) Z hlediska fyziky je dávka záření definována jako energie záření absorbována hmotou. V systému SI se dnes používá jednotka Gray (Gy), pojmenovaná po britském fyzikovi zabývajícím se radiobiologií. Dříve byla používána jednotka Rad (rad).

1 Gy = 1 Joule/kg= 100 rad

10 kGy = 1 M rad

Energie záření absorbovaná výrobkem ze jednotku času a vztažená k hmotnosti je dávková intenzita záření.

1 Gy. s^{-1} = 1 Watt . kg^{-1} = 0,36 Mrad .h^{-1}

Penetrace (hloubka pronikání) vysoce energetických elektronů popř. gama záření je závislá na jejich energii. Měrnou jednotkou je joule (J), dříve: elektronvolt (eV).

1 MeV =1,6 . 10^{-13} Joule (J)

Výkon zdroje radioaktivního zařízení je charakterizován jeho aktivitou. Jednotkou pro aktivitu je Becquerel (Bq), dříve Curie (Ci) [46]

1 Becquerel (Bq) = 1 rozpad / sekunda

1 Curie (Ci) = 3,7. 10^{10}

7 SÍŤOVÁNÍ A DEGRADACE

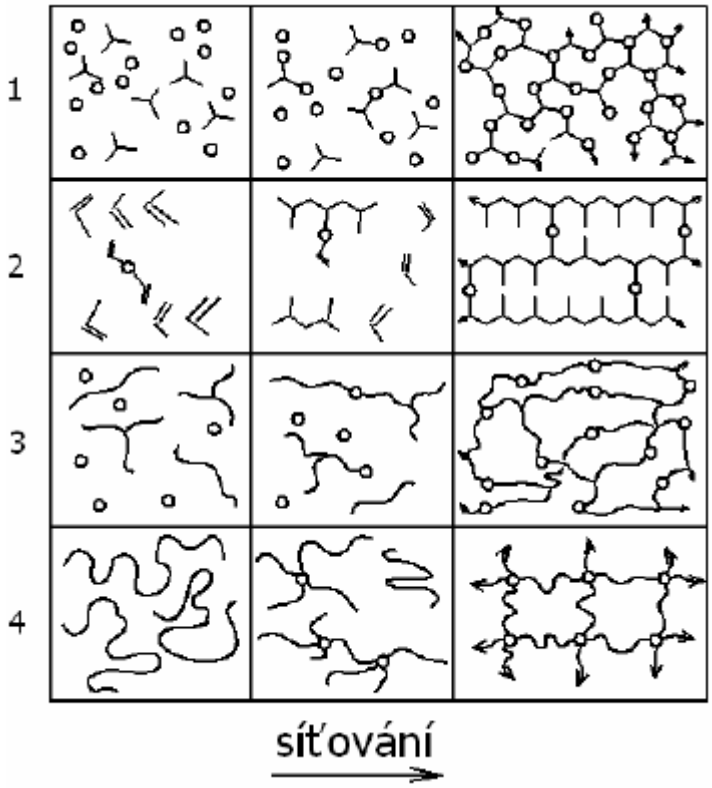
Pojmem síťování označujeme vzájemné spojování polymerních řetězců za vzniku prostorové sítě. Přidáním potřebného množství síťovacího činidla nekonečně vzroste molekulová hmotnost polymeru a makromolekula bude mít rozměry příslušného výrobku. U mnohých plastů dochází k zesíťování vlivem ozáření. U tohoto typu síťování není často zapotřebí žádné další přísady. Další výhodou je, že proces je proveden až na samotném výrobku po zpracovatelském procesu. Tím můžeme přetvořit např. termoplasty na materiály vykazující v určitých teplotních oblastech vlastnosti elastomerů. Zesíťováním ztrácejí polymery svou rozpustnost (v rozpouštědlech pouze bobtnají, tj. zvětšují svůj objem), tavitelnost a termoplasticitu a naopak získávají tvarovou stálost za zvýšených teplot, někdy i vyšší odolnost vůči chemikáliím. [8]

Prostorově zesíťované struktury vznikají různými způsoby, zejména:

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

7.1 Síťování a tvorba sítě

Chemickým spojováním dvoufunkčních jednotek vznikají lineární polymery. Je-li některá se složek více než dvoufunkční, dochází v průběhu reakce k větvení a později i ke vzniku nekonečné trojrozměrné struktury, prostorové sítě, gelu. Zesítěné polymery mohou vznikat těmito procesy (znázorněny na obr. 41)



1 – polykondenzace nebo polyadice nízkomolekulárních látek

2 – síťující kopolymerace typu styrendivinylbenzen

3 – spojování reaktivně končených předpolymerů, zpravidla předpolymerační reakcí

4 – nahodilé síťování vysokomolekulárních polymerů

Obr. 41. Schéma vzniku sítě různými reakcemi [47]

U všech čtyř výše zmíněných případů probíhají tyto děje:

- v první fázi dochází k nárůstu rozměrů molekul a také polydisperzity celého systému,
- při určitém stupni reakce dospěje systém do tzv. *bodu gelace,* v tomto okamžiku vzroste molární hmotnost nade všechny meze a v systému se objeví první známky nekonečné struktury tedy gelu,
- po překročení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí – z nekonečné struktury tzv. gelu a molekul, jež mají konečnou velikost tzv. solu. Ten lze od gelu oddělit extrakcí. Gel je nerozpustný (v rozpouštědle dochází pouze k botnání)
- s dalším postupem reakce klesá obsah solu a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšuje.
- V gelu dochází k vzniku tzv. *elasticky aktivních řetězců sítě,* ty při deformaci nesou napětí a určují velikost modulu pružnosti gelu [47]

Nejpoužívanější druhy síťování jsou:

- Síťování pomocí peroxidů
- Síťování elastomerů na bázi 1,3 – dienu sírou
- Síťování kyslíkem
- Radiační síťování

V kapitole 7.2 bude vzhledem k zaměření práce blíže popsáno pouze radiační síťování.

7.2 Radiační síťování

Radiační síťování probíhá při pokojové teplotě bez dodatečného namáhání výrobku. Energie z paprsků je absorbována materiálem a dochází k narušení chemických vazeb v materiálu. To uvolní volné radikály (rozpad vazeb C-H), které jsou v další fázi schopné vytvářet nové molekulární vazby (spojením dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C). Tímto způsobem je vytvořena nová síť vazeb, která je více odolná. Speciálních vlastností lze docílit tím, že se zastíní některé plochy vůči radiačnímu záření, poté je stupeň zesíťování možné měnit dokonce v rámci jedné součásti.

Další výhodou je, že síťování je provedeno až po zpracovatelském procesu (po vstřikování, vytlačování nebo vyfukování). Variací ozařovacích parametrů lze měnit stupeň zesítění, čímž ovlivníme vlastnosti materiálu tak, jak je požadováno. Základním předpokladem je, aby materiál po dobu ionizačního záření síťoval, a ne degradoval. U některých polymerů (např. PA 6) je poté nutné přídavku pomocného síťovacího činidla.

Pro radiační síťování se používá záření beta a gama, která na základě svých energií iniciují chemické procesy. V ozářených produktech přitom nevzniká žádná radioaktivita. Radiační síťování umožňuje vysokou flexibilitu ve volbě surovin, zlepšuje vlastnosti a má i výrobně-technické a ekonomické výhody. Díky tomu, že je radiační síťování oddělený technologický krok od zpracovatelského procesu, zůstávají odpady po zpracování nezesíťované a mohou být znovu použity při výrobě nového výrobku.[46], [48]

7.2.1 Materiály vhodné pro radiační síťování

Pro radiační síťování je vhodná celá řada polymerů. Mezi nejvíce zpracovávané polymery tímto způsobem patří ty, které mají nejširší škálu aplikací (PE, PA a PVC)

Polyamid

Během radiačního síťování, jsou termoplastické polyamidy přeměněny na plasty, jež se chovají podobně jako elastomery v širokém teplotním rozsahu. Síťování umožňuje původně termoplastickému produktu odolat teplotám až kolem 350°C. Rozměrová stabilita při namáhání se rovněž zlepšuje. Radiačně síťované PA mohou často nahradit termosety nebo vysoce odolné plasty jako jsou PPS, PEI, LCP atd. Jednou z nejvýznamnějších aplikací PA je využití v elektroprůmyslu (např. součásti vypínačů), dále pak se využívá v automobilovém průmyslu.

V principu jsou všechny polyamidy radiačně síťovatelné, včetně těch, které obsahují výztužné materiály (např. vlákna) nebo retardanty hoření. Preferované typy PA jsou PA6.6, PA11 a PA12. K tomu, aby bylo možné PA síťovat, musí materiál obsahovat speciální aditiva (síťovací aktivátor). Aktivátor může být přidán buď přímo před procesem vstřikování (přimíchán do granulátu jako předsměs) nebo zapracován výrobcem přímo do materiálu. [48],[46]

Polyethylen

Všechny typy polyetylenu (HDPE, LDPE, PE-UHMW atd.) ať již s obsahem plniv nebo bez nich, mohou být radiačně síťovány bez použití aktivátorů. Jako semikrystalický materiál je PE hlavně síťován v jeho amorfní oblasti, stupeň krystalizace a hustota přitom zůstanou téměř nezměněny. Ozařování je dobře zavedená metoda pro síťování trubek (např. pro podlahové vytápění, přívod vody nebo plynu.

Výroba produktů založených na jejich smrštění (např. smršťovací fólie) využívá skutečnost, že síťování se koná selektivně v amorfních oblastech. Po radiačním síťování následuje termoformní fáze, v které jsou krystalické oblasti zahřívány nad teplotu tání. Nový tvar se je poté zafixován ochlazením a následnou rekrystalizací. Když je součást znovu ohřáta, dojde k přerušení zesíťování amorfní fáze, což způsobí, že se součást vrátí do svého původního stavu. Toto je nazýváno tzv. paměťovým efektem, který se využívá např. ve výrobě smrštitelných produktů, jako jsou potrubí nebo izolace a těsnění elektrických kabelů. [48],[49]

Obr. 42. Příklad využití PE [48]

Polyvinylchlorid

Pro radiační síťování PVC je nutné přidání aditiv (podobně, jako u PA). Pro výrobu vystřikovaných částí jsou používány PVC sloučeniny, které byly plastikovány za využití síťovacích činidel. Poté ozařováním získáme tzv. tvrdé PVC. Dále se využívá síťování PVC pokud chceme dosáhnout tvrzených oblastí na součásti (kombinace tvrdého a měkkého PVC). Během ozařování jsou oblasti, jež chceme zanechat měkké, zastíněny kovovými šablonami a oblasti vystavené působením paprsků elektronů jsou zesítěny a stávají se tvrdými.[49]

Obr. 43. Porovnání neozářeného (nahoře) a ozářeného PVC(dole) [48]

Tab. 8. Výběr síťovatelných polymerů [46]

Termoplasty	Polyolefiny	PE, polyetylen (HDPE, LDPE, LLDPE)
		PP, polypropylen
		EVA, kopolymer etylenu a vinylacetátu
		CM, chlorovaný polyetylen
		EPM, etylenpropylenový kaučuk
	Polyestery	PBT (P), polybutylentereftalát
		UP, nenasycená polyesterová pryskyřice
	Halogenové polymery	PVC, polyvinylchlorid
		PVDF, polyvinylidenflourid
		FPM, fluor kaučuk
	Další polymery	PA, polyamid 6.,6.6, 11.,12
		PVAL, polyvinylalkohol
Elastomery		ACM, polyakrylátový kaučuk
		BR, polybutadienový kaučuk
		CR, polychloroprenový kaučuk
		CSM, chlorsulfonovaný polyetylen
		IR, polyizoprenový kaučuk
		NBR, butadien akrylonitrilový kaučuk
		NR, přírodní kaučuk
		SBR, butadien styrenový kaučuk
		SI, silikon
Termoplastické elastomery		FPM, fluor kaučuk
		TPE-E, polyesterový termoplastický elastomer
		TPE-O, polyolefinický termoplastický elastomer
		TPE-S, polystyrenový termoplasticky elastomer

7.2.2 Oblasti využití radiačně síťovaných polymerů

Rozsah využití radiačního síťování je velice široký. Mezi nejčastější oblasti využití patří:

- Izolace kabelů a vodičů
- Trubky pro podlahové vytápění a dodávky teplé vody
- Vstřikované a jiné lisované díly pro automobilový průmysl
- Elektrotechnický průmysl
- Zdravotnický průmysl
- Kompozitní materiály pro automobilový průmysl, letecké technologie a sport
- Fólie pro speciální aplikace

Ve všech těchto odvětvích se dá využít vylepšených vlastnosti polymerů vlivem radiačního síťování. Další příklady využití jsou shrnuty v tab. 9.

Tab. 9. Příklady aplikací [50]

Materiál	Aplikace	Proces
Polyolefiny, PVC a některé elastomery	izolace kabelů a vodičů	síťování (dávka 10kGy a vyšší)
Elastomery	výroba pneumatik	síťování elektrony s vysokou energií
Polyolefiny, PVC	zlepšení tepelné stability, rovnoměrná struktura pro obaly a izolace,	síťování elektrony s vysokou energií
Akrylátové a metakrylátové monomery	impregnace dřeva, vysoceodolné podlahy	polymerace za využité radiačního síťování
Polyolefiny	teplem smrštitelné fólie a hadice	síťování
Polymerní filmy, kovové fólie	vytvrzování lepidla, povrchová úprava barev	nízkoenergetické zpracování (100 až 500keV)
PTFE	degradace na nízkomolekulární produkt, prášek pro povlakování, přídavek do maziv	ozařování elektrony s vysokou energií (dávka 200 až 400kGy)

7.2.3 Zlepšení vlastností

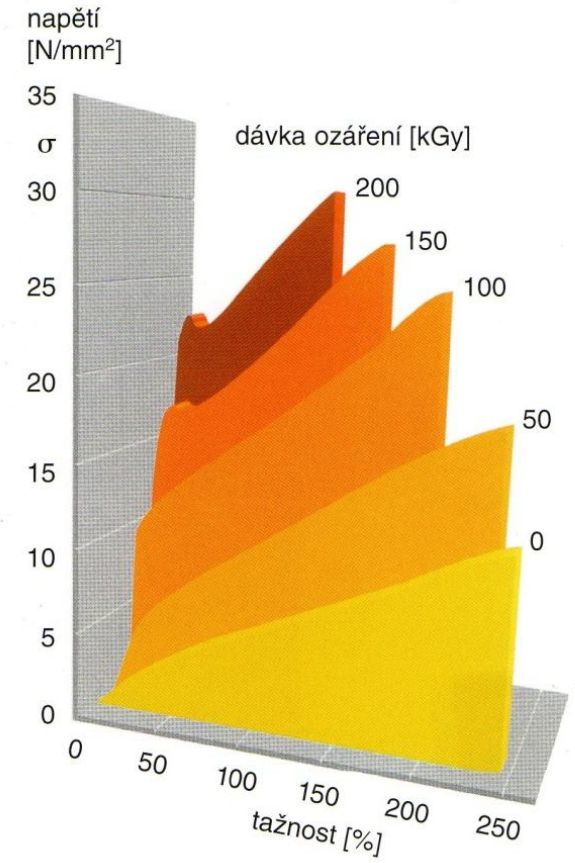
K možnému vylepšení vlastností u ozařovaných polymerů dochází zejména v oblasti mechanických, tepelných, chemických a elektrických vlastností.

Z mechanických vlastností stojí za zmínku:

- nárůst Youngova modulu pružnosti
- zvýšení pevnosti
- snížení poměrného prodloužení při přetržení (tažnosti)
- zlepšení creepových vlastností
- zlepšení meze únavy (při střídavém ohybu)
- nárůst tvrdosti
- za určitých podmínek zlepšení otěruvzdornosti
- vylepšení chování při dlouhodobém zatížení vnitřním tlakem

Např. ovlivnění tažnosti znázorňuje obr. 44. Zobrazení ukazuje diagramy napětí/deformace při teplotě od 30°C pro měkčené PVC (s přidaným síťovacím činidlem). Pa-

rametrem u těchto naměřených křivek je dávka ozáření. Jak je patrné, se zvyšující dávkou ozáření vzrůstá modul pružnosti a pevnost v tahu, tažnost klesá. [46]



Obr. 44. Ovlivnění tažnosti PVC ozařováním [46]

U tepelných vlastností dochází v důsledku síťování k:

- Vylepšení tvarové stálosti za tepla
- Cílenému nastavení teplotní roztažnosti
- Zlepšení trvalé deformace při zatížení tlakem (tahem)
- Zlepšení tepelné odolnosti
- Zvýšení odolnosti proti působení žhavým drátem
- Vyšší odolnost proti stárnutí

Ke zlepšeným chemickým vlastnostem patří zejména:

- Snížení rozpustnosti
- Zlepšení odolnosti proti botnání

- Zvýšení odolnosti proti trhlinám způsobeným pnutím
- Zvýšená olejuvzdornost
- Zvýšená odolnost proti chemikáliím [46]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jedním z hlavních cílů této práce je porovnat mikrotvrdost u neozářeného a ozářeného polymerního materiálu, konkrétně se jedná o PA6. Při ozařování byly využity různé dávky radiačního záření.

Vybraný materiál byl zpracován pomocí technologie vstřikování na vstřikovacím stroji ARGURG Allrounder 420C. Vstřikováním byla získána zkušební tělesa tvaru tyčinek, jež budou následně využita pro instrumentovanou zkoušku mikrotvrdosti dle Vickerse (ČSN EN ISO 6507-1.)

Materiál všech zkušebních těles je PA6 V-PTS –Creamid- B3H2, neplněný. Aby bylo možno následně provést ozařovaní tohoto materiálu, je nutné dodat síťovací činidlo TAIC (triallyl isokyanurát – 5 objem. %)

Část zkušebních těles byla odeslána firmě BGS Beta-Gamma Service GmbH & Co. KG, Německo a v této firmě proběhlo ozáření vzorků. Jednalo se o záření urychlených elektronů, dávky záření byly 15kGy, 30kGy, 45kGy, 66kGy a 99kGy. Následně bylo u těchto ozářených zkušebních tělísek provedeno opět měření mikrotvrdosti dle ČSN EN ISO 6507-1.

Naměřená data byla statisticky vyhodnocena za účelem porovnání vlivu jednotlivých dávek ozáření na výsledné hodnoty mikrotvrdosti materiálu. Na konci celé práce bylo provedeno porovnání získaných hodnot u neozářených a ozářených vzorků.

9 POPIS MATERIÁLU

Pro výrobu zkušebních těles bylo využito materiálu PA6. Jak bylo blíže popsáno v kap. 2, polyamidy patří mezi konstrukční plasty používané velice často k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením i při dlouhodobém zatížení a použitelností v širokém rozsahu teplot. Jedná se lineární, částečně krystalický polymer, jež je schopen tvořit vodíkové můstky. Vyniká vysokým rozsahem použité teplot od -30 do 100°C. Jedná se o tvrdý, houževnatý a otěruvzdorný materiál. Mezi jeho negativní vlastnost patří navlhavost, proto je třeba před zpracováním granulát vysušit.

9.1 Bližší specifikace materiálu

Více informací o použitém materiálu je uvedeno v tab. 10.

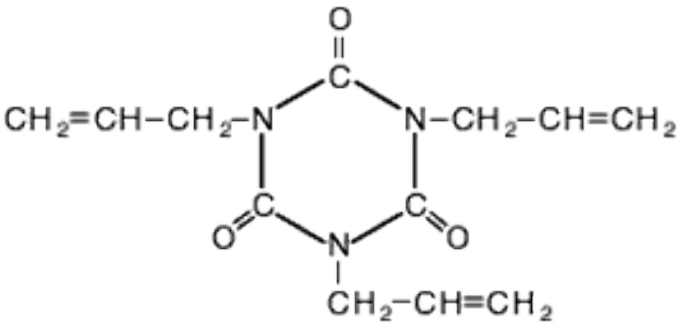
Tab. 10. Specifikace materiálu [51]

PA6, V-PTS- CREAMID® B3H2, výrobce PTS Marketing & Vertriebs-GmbH	
Parametr	**Hodnota**
hustota	1,17 g.cm^{-3}
modul pružnosti v tahu	2600 MPa
pevnost v tahu	70 MPa
pevnost v ohybu	100MPa
poměrné protažení při přetržení	6,8%
teplota měknutí (dle Vicata 50N)	200 °C
podélné smrštění při zpracování	1%
příčné smrštění při zpracování	1,5%
vrubová houževnatost Charpy při 23°C	5 kJ.m^{-2}
rázová houževnatost Charpy	>200 kJ.m^{-2}
teplota průhybu při zatížení	70°C

9.1.1 Síťovací činidlo

Aby bylo možno tento typ materiálu modifikovat pomocí radiačního síťování, je nutné dodat síťovací činidlo. V tomto případě bylo dodáno 5 objem. % TAIC (triallyl isokyanurát). Přidáním TAIC při procesu síťování polymerů (také elastomerů) lze výrazně zvýšit efektivity zesíťování, teplotní odolnost a mechanické vlastnosti.

Kvalita zesítění se zvyšuje dodáním tří funkčních allylových skupin, pomocí trizonového jádra je vylepšena teplotní odolnost. Jiné typy polymerů mohou být vylepšeny jako kopolymery. [52]



Obr. 45. Síťovací činidlo „TAIC®"-strukturní vzorec [52]

Tab. 11. Vlastnosti„ TAIC® [52]

Síťovací činidlo-TAIC®	
Chemický vzorec	$C_{12}H_{15}N_3O_3$
Vzhled	lehce nažloutlá kapalina nebo bílá tuhá látka
Viskozita	80 až 110 mPa·s^{-1} (při 30°C)
Bod tání	23 až 27°C
Vlhkost	max. 0,1%

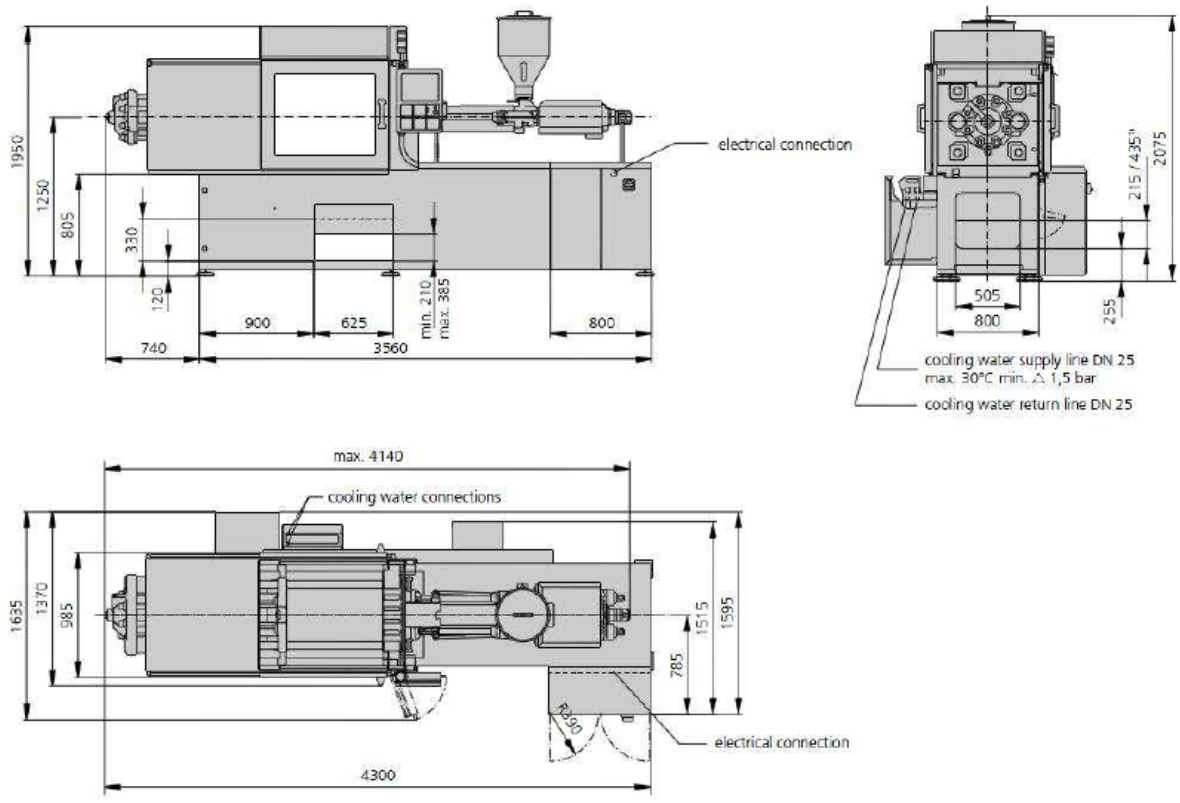
10 PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

Zkušební vzorky byly připraveny vstřikováním na vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 420C. Výše zmíněný materiál bylo kvůli jeho navlhavosti nutné nejprve vysušit za pomoci zařízení ARBURG TERMOLIFT 100-2.

Dále bylo třeba odeslat vzorky k ozáření různými dávkami radiačního záření do firmy BGS

10.1 Vstřikovací stroj

Vstřikovací stroj ALLROUNDER 420C od firmy ARBURG je vybaven řídicím systémem SELOGICA s multiprocesorem řídicího systému, umožňující přehledné, snadné a rychlé programování a tím i jednoduché a rychlé ovládání stroje. Na obrazovce výklopného terminálu jsou přehledně zobrazovány informace z klávesnice ve formě grafických symbolů. Díky tomuto řídicímu systému může uživatel jednoduše a rychle zvládnout široké spektrum úkolů v oblasti technologie vstřikování.[53]



Obr. 46. Hlavní rozměry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C [53]

Hlavní parametry vstřikovacího stroje jsou shrnuty v tab. 12.

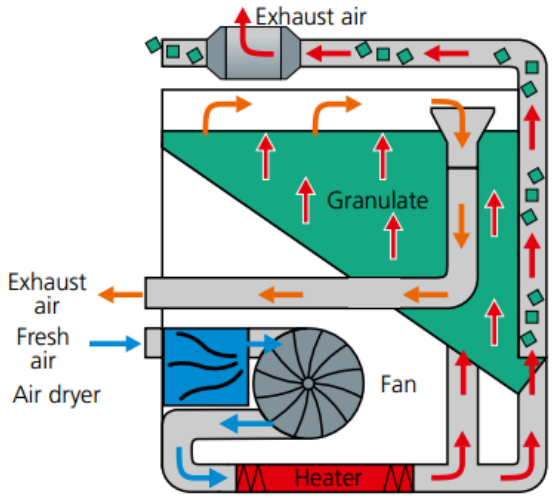
Tab. 12. Parametry vstřikovacího stroje [53]

ARBURG Allrounder 420C	
Parametr	**Hodnota**
Uzavírací jednotka	
Uzavírací síla	max. 1000 kN
Otevírací síla/ zvýšená otevírací síla	max.35/250 kN
Otevření	max. 500 mm
Vzdálenost mezi vodícími sloupky	420 x 420mm
Vyhazovací síla	max. 40 kN
Zdvih vyhazovače	max. 175 mm
Velikost upínací desky (šířka x výška)	570 x 570 mm
Vstřikovací jednotka	
Průměr šneku	40 mm
Zdvih šneku	max. 145 mm
Poměr šneku L/D	20
Objem dávky	max. 182 cm^3
Vstřikovací tlak	max. 212 MPa
Vstřikovací rychlost	max. 168 $cm^3 . s^{-1}$
Krouticí moment šneku	max. 700 Nm
Přítlačná síla trysky	max. 70 kN
Objem násypky	50 l
Hydraulika, pohon	
Výkon čerpadla	15 kW
Celkový příkon stroje	23,9 kW
Olejová náplň, hmotnost stroje	
Hmotnost stroje bez oleje	3,7 t
Množství oleje	235 l

Obr. 47. Fotografie vstřikovacího stroje

10.2 Sušící zařízení

Zařízení sloužící k odstraňování vlhkosti z polymerních materiálů a k podtlakové dopravě materiálu do plastikační jednotky vstřikovacího stroje. Princip zařízení a způsob cirkulace vzduchu v sušící jednotce je znázorněn na obr. 48. Zařízení pracuje na základě proudění sušícího média, kterým je čerstvý vzduch nebo znovu obíhající suchý vzduch v uzavřeném okruhu dle vybraného módu. Ovládání je realizováno za pomoci kontrolního panelu. Zařízení obsahuje tabulku s dobou sušení pro základní polymerní materiály. Zařízení je mobilní, lze tedy využít pro více vstřikovacích strojů, ale současně lze zásobovat maximálně dva vstřikovací stroje. V základní verzi zařízení pojme max. 100 litrů granulátu s nástavbou pak 200 litrů.[54]



Obr. 48. Cirkulace vzduchu v sušící jednotce ARBURG Thermolift 100-2 [54]

Obr. 49. ARBURG Termolift 100-2, detail otevřeného zásobníku materiálu [54]

10.3 Parametry při vstřikování vzorků

Zkušební vzorky byly vstříknuty na vstřikovacím stroji popsaném výše. Vstřikování bylo prováděno do jednonásobné formy s dutinou ve tvaru zkušební tyčinky o rozměrech 80 x 10 x 4 mm (délka x šířka x tloušťka) a ve tvaru zkušební lopatky (zkušební těleso např. pro tahovou zkoušku). Zkušební lopatka nebyla pro měření využívána. Pohled do dutiny formy je zobrazen na obr. 50.

Obr. 50. Pohled do otevřené dělící roviny formy

Hlavní parametry vstřikování vzorků jsou shrnuty v tab. 13.

Tab. 13. Parametry vstřikování vzorků

Parametry vstřikování	
Zpracovatelská teplota	220-280°C
Teplota formy	70°C
Vstřikovací tlak	65MPa
Vstřikovací rychlost	45 mm. s^{-1}

10.4 Ozařování zkušebních vzorků

Po vstřikování bylo nutné pečlivě roztřídit jednotlivé zkušební tělesa. Zkušebních tělesa, která byla určena k ozáření, byla zabalena a posléze odeslána k ozáření. Ozáření zkušebních tělísek bylo provedeno ve spolupráci s německou firmou BGS Beta-Gamma Service GmbH & Co. KG v lokalitě Saal am Donau. (obr. 51)

Zkušební tělesa byla ozařování elektronovým β záření (viz kap. 6.1.2) o energii 10 MeV. Dávky záření byly stanoveny na 15 kGy, 30 kGy, 45 kGy, 66 kGy a 99 kGy. Pro dokonale rovnoměrné ozáření byla zkušební tělesa rozložena na kovových pleších, které procházely zařízením na ozařování. Pro každou jednotlivou dávku je vložen dosimetr, aby bylo možné určit přesnou dávku ozáření. Před ozářením je na bílý papír nalepena fotochemická nálepka. Tato nálepka je před ozářením žlutá a po ozáření změní svou barvu na červenou.

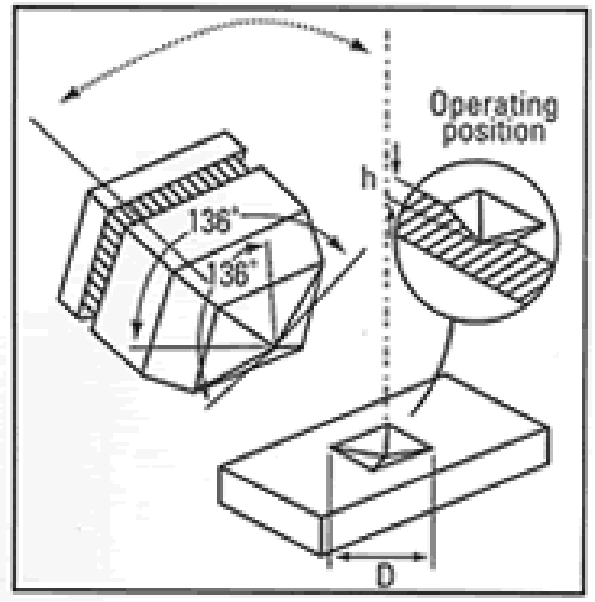
Obr. 51. Sídlo firmy BGS v lokalitě Saal am Donau [48]

11 MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI

Po výrobě a ozáření zkušebních těles bylo prováděno měření mikrotvrdosti podle Vickerse dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Bylo provedeno vždy deset měření pro dávky ozáření 15 kGy, 30 kGy, 45 kGy, 66 kGy, 99 kGy a pro neozářené vzorky. Bližší podmínky zkoušky, tvar zkušebního tělesa, zkušební zařízení a vyhodnocení získaných hodnot bude popsáno v následujících podkapitolách.

11.1 Popis zkoušky

Měření tvrdosti zkušebních těles podle Vickerse bylo prováděno dle ČSN EN ISO 6507-1. Vnikacím tělesem byl pravidelný čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou s vrcholovým úhlem α=136°. Diamantový jehlan je vtlačován do povrchu zkoušeného tělesa. Po odlehčení je poté měřena délka úhlopříčky vtisku. Hodnota mikrotvrdosti je následně vyjádřena jako poměr aplikovaného zkušebního zatížení na plochu vtisku (ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s čtvercovou podstavou a vrcholovým úhlem shodným s úhlem vnikacího tělesa tzn. 136°). Tvar vnikacího tělesa a vtisku je znázorněn na obr. 52., kde *h* označuje hloubku vtisku a *D* značí délku úhlopříčky vtisku



Obr. 52. Tvar vnikacího tělesa a vtisku

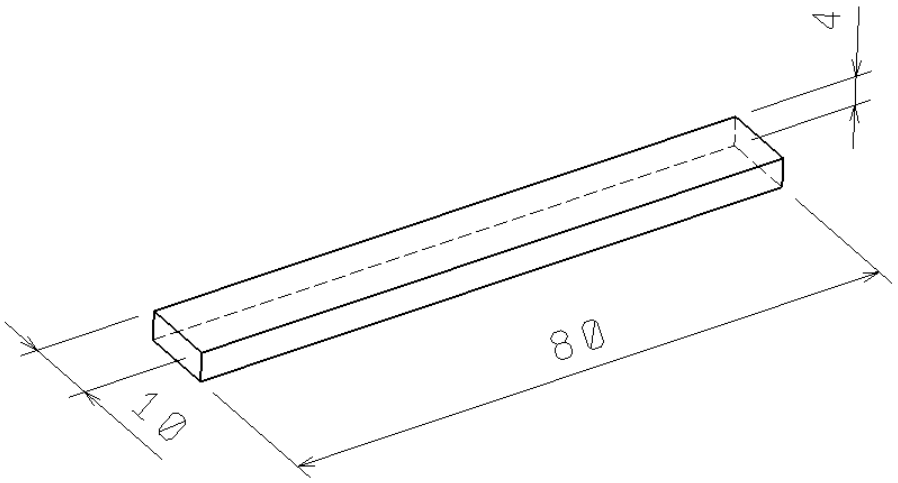
11.1.1 Podmínky zkoušky

Měření byla prováděna pro zatěžující síly 0,5 N, 1N a 5N (u zatížení 5 N lze prakticky hovořit o zkoušce makrotvrdosti). Zatěžující a odtěžující rychlost při všech měřeních byla

nastavena na hodnotu 2N.min^{-1}. Doba výdrže zatížení byla 90 s a při dosažení maximálního zvoleného zatížení došlo k odlehčení zatížení působícího na zkušebním vzorku.

11.1.2 Zkušební těleso

Tvar a rozměry zkušebního tělesa jsou specifikovány na obr. 53. Rozměry vyrobeného zkušebního tělesa jsou 80 x 10 x 4 mm.



Obr. 53. Tvar a rozměry zkušebního tělesa

Fotografie zkušebního tělesa připraveného ke zkoušce (tzn. připevněného ke kovové podložce) je na obr. 54. Na kontaktní ploše určené pro zkoušku se nesmí vyskytovat kapaliny nebo maziva a další nežádoucí látky, jako například prachové částice. Zkušební povrchy by měly být kolmé ke směru aplikovaného zkušebního zatížení.

Obr. 54. Zkušební tělesa připravená k měření

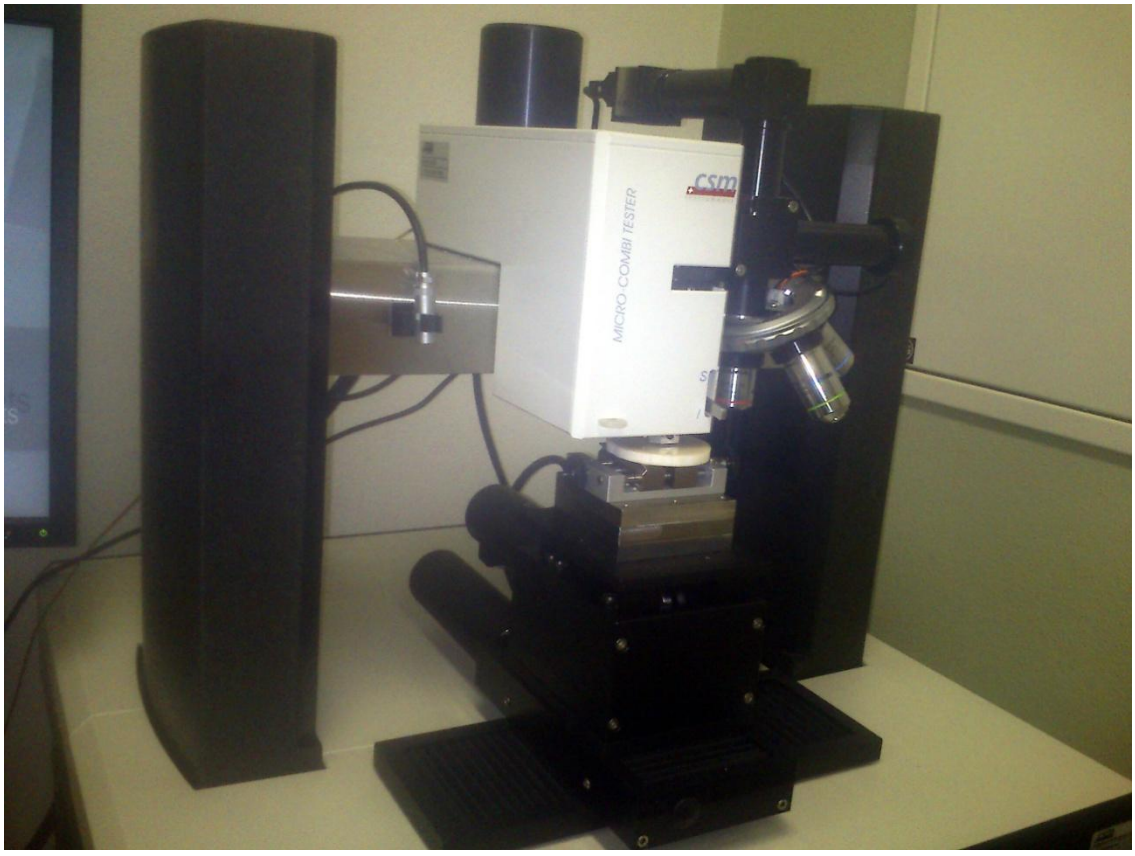
11.1.3 Zkušební zařízení

Pro měření mikrotvrdosti bylo použito zařízení Micro combi tester od společnosti CSM Instruments (Švýcarsko). Tento přístroj je umístěn v laboratořích Ústavu výrobního inže-

nýrství. Přístroj je schopen provádět vnikací zkoušky tvrdosti materiálu různých typů (v rozsahu zatížení od 0 do 30N) a dále je schopen provádět tzv. „scratch“ testy např. u tenkých povlaků. Zjednodušeně se dá říci, že přístroj obsahuje dva hlavní moduly:

- Modul pro měření mikrotvrdosti a „scratch“ testy
- Modul opatřený optickým mikroskopem (s možností pořízení videozáznamu či fotografie)

Tyto moduly jsou propojeny posuvnou podstavou (posuv v ose X, Y a Z), která umožňuje jak pohled na vzorek pod mikroskopem, tak po následném posuvu v ose další měření. Software pro průběh a zpracování vnikací zkoušky je schopen kompletně kontrolovat parametry vnikání do vzorku, zobrazit průběh síly a hloubky vtisky v závislosti na čase, automatické kalibrace polohy indentoru apod. Důležitou vlastností v našem případě byla schopnost vyhodnotit přímo hodnoty tvrdost dle Vickerse (HV), elastický modul, creep atd. Všechny další parametry včetně výpočtových vztahů budou podrobněji uvedeny v kap. 11.2. [55]



Obr. 55. Zkušební zařízení

11.2 Výpočtové vztahy

Níže budou popsány výpočtové vztahy pro výpočet hlavních výsledků zkoušek.

Vtisková tvrdost H_{IT}

Vtisková tvrdost je míra rezistence k trvalé deformaci nebo poškození

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \tag{11}$$

Kde: H_{IT} – Vtisková tvrdost [MPa]

F_{max} – maximální zkušební zatížení [N]

Ap – průmět kontaktní plochy vnikacího tělesa ve vzdálenosti h_c od hrotu [mm^2]

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(\frac{F_{max}}{S}) \tag{12}$$

Kde: h_c – hloubka kontaktu vnikacího tělesa se zkušebním tělesem [mm]

h_{max} – maximální hloubka vtisku při F_{max} [mm]

S – počáteční tuhost vypočtená dle metody Pharr a Oliver

F_{max} – maximální zkušební zatížení [N]

ε - korekční faktor pro rozdílnou geometrii vnikacího tělesa viz. tab. 14.

Tab. 14. Korekční faktor pro rozdílnou geometrii

Geometrie vnikacího tělesa	**ε**
Plochý razník	1
Kužel	$2(\pi-2)/\pi=0,73$
Rotační paraboloid (včetně koule)	3/4
Berkovich, Vickers	3/4

Vtiskový modul E_{IT}

Vtiskový modul se může vypočítat ze směrnice tečny sloužící k výpočtu H_{IT} je srovnatelný s Youngovým modulem materiálu. Mezi E_{IT} Youngovým modulem se mohou vyskytovat významné rozdíly, pokud vtisková deformace je provázena několika jevy. Jedná se o

nakupení materiálu pod hrotem vnikacího tělesa nebo naopak propad materiálu pod hrotem vnikacího tělesa.

$$E_{IT} = \frac{1-\nu_s^{\,2}}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^{\,2}}{E_i}}) \tag{13}$$

Kde: E_{IT} – vtiskový modul [MPa]

ν_s – Poissonův poměr zkušebního tělesa [-]

ν_i – Poissonův poměr vnikacího tělesa (u diamantu 0,07) [-]

E_i – redukovaný modul vtiskového kontaktu [MPa]

E_r – modul vnikacího tělesa [MPa] (u diamantu např. 1,14 . 10^6 MPa)

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \tag{14}$$

Kde: Ap – průmět kontaktní plochy vnikacího tělesa ve vzdálenosti h_c od hrotu [mm^2]

C- kontaktní poddajnost

Pro h>6μm a vnikací těleso dle Vickerse platí $\sqrt{A_p} = 4{,}895 h_c$

Vtiskové tečení C_{IT} (creep)

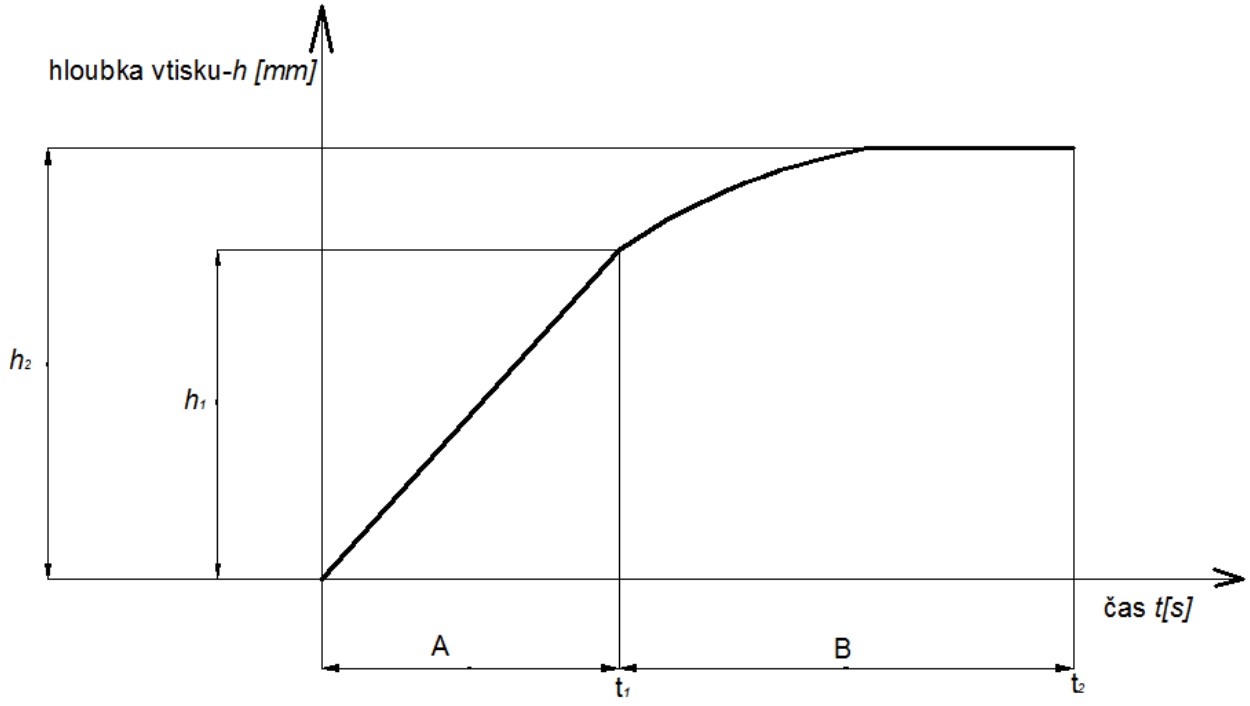
Pokud je při konstantním zatížení změřena změna hloubky vtisku, lze vypočítat relativní změna hloubky vtisku. Jedná se o hodnotu tečení materiálu (creep)

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1}.100 \tag{15}$$

Kde: C_{IT} – vtiskové tečení [%]

h_1 – hloubka vtisku v mm v čase t_1, kdy je dosaženo zkušebního zatížení (udržované na konstantní úrovni) [mm]

h_2 – hloubka vtisku v mm v čase t_2, výdrže na konstantní úrovni zkušebního tělesa [mm] obr. 56.



A –vložení zkušebního zatížení

B – zkušební zatížení udržované na konstantní úrovni od t_1 do t_2

Obr. 56. Znázornění vtiskového tečení

Celková deformační práce W_{total}

Celková mechanická práce vnikacího procesu je pouze částečně spotřebovaná jako deformační práce plastická W_{pl}. V průběhu odlehčování zkušebního zatížení je zbytková část považována za práci pružné zpětné deformace W_{el}. Na obr. 57 je znázorněn podíl plastické a elastické deformace podle vztahu $W = \int F \cdot dh$.

$$\eta_{IT} = \frac{W_{el}}{W_{total}}.100 \tag{16}$$

Kde: η_{IT} – koeficient zpětné deformace [%]

W_{el} – pružná zpětná deformační práce vnikacího procesu [J]

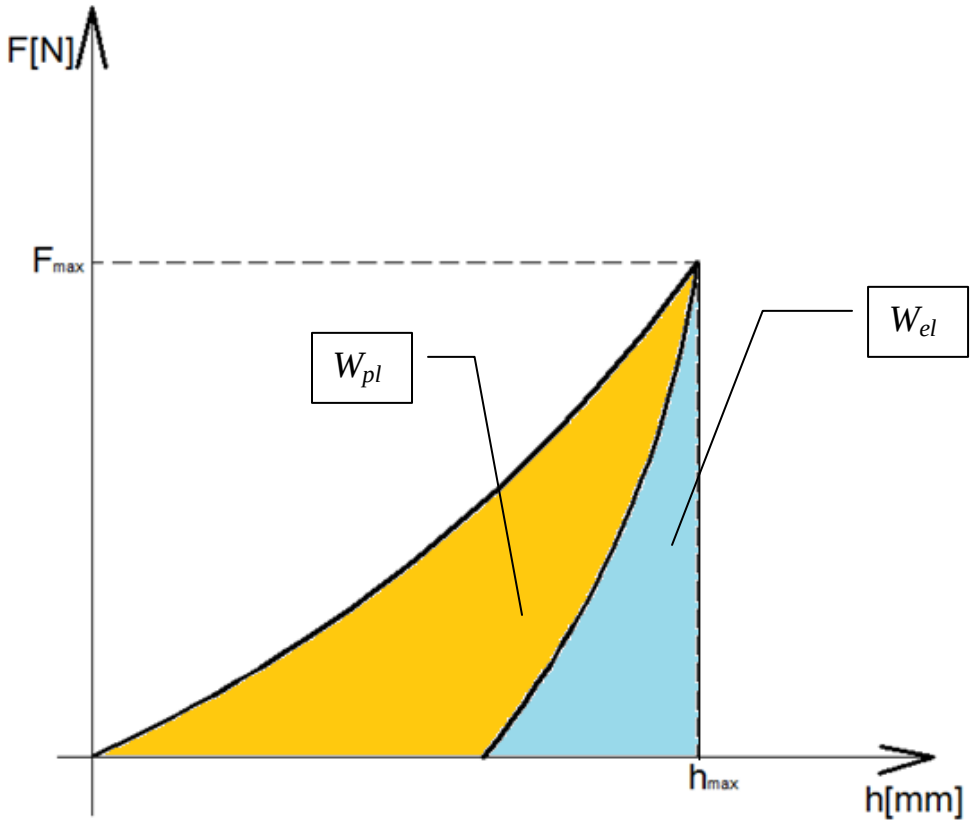
W_{total} – celková deformační práce [J]

$$W_{total} = W_{el} + W_{pl} \tag{17}$$

Kde: W_{pl} – deformační práce plastická [J]

Plastická část $\frac{W_{pl}}{W_{total}}$ je pak :

$$100\% - \eta_{IT} \tag{18}$$



Obr. 57. Elastická a plastická část práce vnikacího procesu

12 DISKUSE VÝSLEDKŮ

Bylo provedeno vždy deset měření pro neozářené vzorky a deset měření pro ozářené vzorky pěti různými velikostmi dávek. Pro zjištění závislosti velikosti zatěžující síly na hloubce penetrace vnikacího tělesa byly zvoleny tří různé velikosti zatěžující síly. Dalším důvodem volby více typů zatížení byla možnost porovnat větší množství získaných dat.

Z vyhodnocovacího programu k měřícímu zařízení Micro – combi tester, CMS Instrument byly získaná data uložena do formátu *.txt a následně exportována do programu MS Excel. Vysvětlení formátu získaných dat je uvedeno v tab. 15. Dále je program schopen vyhodnotit přímo sledované hodnoty z kap. 11.2. Tyto výsledky byly podrobněji zpracovány a tříděny do tabulek, z nichž bylo možno vytvářet potřebné grafy a závislosti.

Tab. 15. Příklad získaných dat

PA6, 0kGy, zatížení 0,5N		
Měření č. 1		
t [s]	hloubka penetrace h [nm]	zatěžující síla, Fn [mN]
0	0	0
0,1706	24,5828	0,1265
0,3411	47,3911	0,1089
0,5117	78,7444	0,0566
0,6823	97,7567	0,322
0,8528	135,8042	0,3429
1,0234	159,7156	0,3561
1,194	178,5091	0,4498
1,3645	204,7478	0,4215
1,5351	218,8328	0,5205
1,7057	258,4506	0,7243
1,8762	273,983	0,689
2,0468	304,9347	0,5268
.	.	.
.	.	.
.	.	.
.	.	.

Jelikož se jednalo o velké množství dat, bylo potřeba vybrat pouze námi sledované parametry, jako jsou:

- Vtiskový modul - E_{IT}
- Hodnota vtiskové tvrdosti – H_{IT}

- Hodnota tvrdosti dle Vickerse – *HV*
- Celková deformační práce - W_{total}
- Vtiskové tečení- C_{IT} (creep)
- Pružná zpětná deformační práce vnikacího procesu - W_{el}
- Deformační práce plastická- W_{pl}

Statistické vyhodnocení

Zpracování výsledků měření proběhlo v programu MS Excel, s použitím vztahů statistického vyhodnocování:

- *Aritmetický (výběrový) průměr:* vyjadřuje typickou hodnotu popisující soubor mnoha hodnot. Je to součet všech hodnot vydělený jejich počtem:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + ... + x_n) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{19}$$

- *Rozptyl* s^2*:* definován jako střední hodnota kvadrátů odchylek od střední hodnoty.

$$s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i{}^2 - 10x^{-2}) \tag{20}$$

- *Směrodatná odchylka s:* kvadratický průměr odchylek hodnot znaku od jejich aritmetického průměru. Vypovídá o tom, jak moc se od sebe navzájem liší typické případy v souboru zkoumaných čísel.

$$s = \left|\sqrt{s^2}\right| \tag{21}$$

- *Střední kvadratická chyba aritmetického průměr* σ: má využití pro hodnocení přesnosti měření. Vychází ze směrodatné odchylky „s“ podělené druhou odmocninou z počtu měření „*n*“.

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{22}$$

12.1 Přehled výsledků pro zvolené zatížení F_{max}=0,5 N

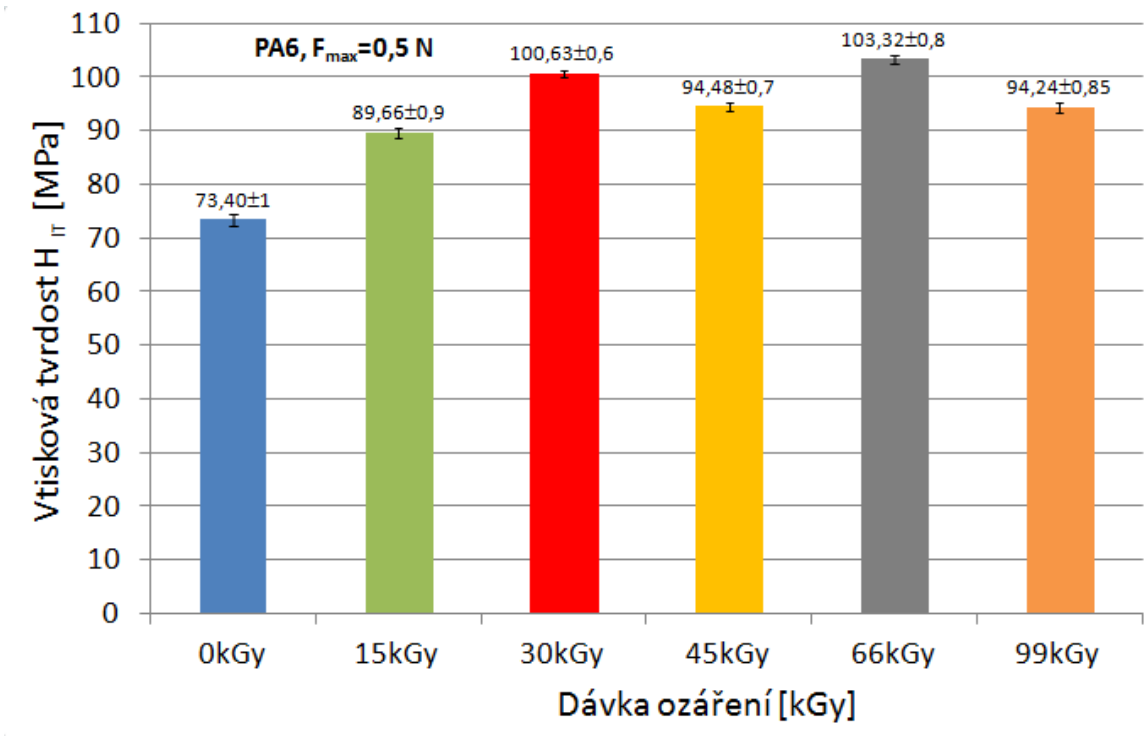
Tab. 16. Vybrané výsledky pro zatížení 0,5N

PA6, zatížení Fmax= 0,5N						
	0kGy	**15kGy**	**30kGy**	**45kGy**	**66kGy**	**99kGy**
H_{IT}[MPa]	73,4098	89,6645	100,6288	94,4778	103,3234	94,2439
E_{IT}[GPa]	1,29046	1,58157	1,87935	1,73502	1,90008	1,71347
E_r [GPa]	1,41634	1,73535	2,06151	1,90347	2,08419	1,87986
HV[MPa]	6,92884	8,46307	9,4979	8,9174	9,7524	8,89531
C_{IT} [%]	12,962	12,465	11,774	12,014	12,912	12,653
F_{max}[mN]	514,288	513,311	514,705	515,072	515,063	513,975
h_{max}[nm]	19643,64	17744,87	16644,2	17235,53	16462,33	17240,96
A_p[mm^2]	7,02E+09	5,73E+09	5,13E+09	5,48E+09	4,99E+09	5,46E+09
W_{el} [pJ]	1472955	1322869	1188946	1253304	1200407	1256110
W_{pl} [pJ]	2911117	2570962	2447288	2487007	2445314	2525504
W_{total}[pJ]	4384073	3893831	3636234	3740311	3645722	3781613
n_{IT}[%]	33,602	33,977	32,703	33,523	32,927	33,221

12.1.1 Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} pro zatížení 0,5 N

Naměřené hodnoty během zkoušky mikrotvrdosti naznačují, že nejmenších hodnot vtiskové tvrdosti H_{IT} bylo dosaženo o neozářených vzorků PA6 (viz. obr. 58). V porovnání s tímto výsledkem se nejlépe jeví hodnoty vtiskové tvrdosti naměřené u vzorků PA6 ozářeného dávkou 66 kGy. Při porovnání s neozářeným materiálem je vtisková tvrdost vyšší o 40%.

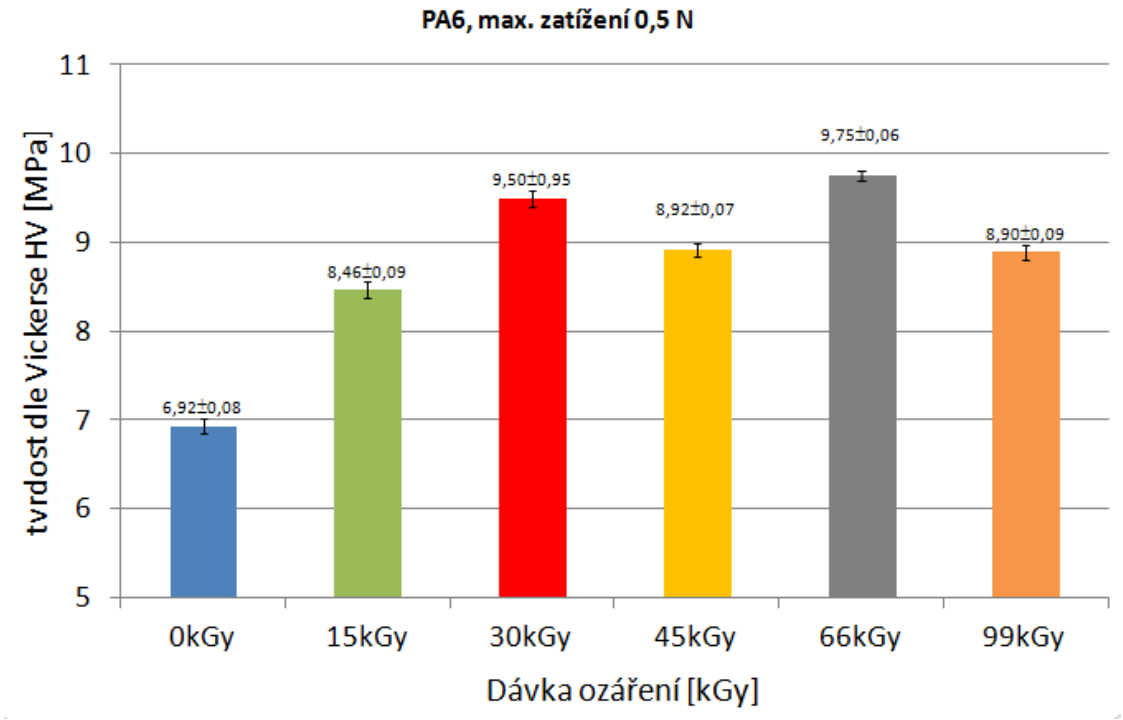
Lze říci, že vyšší dávky záření neovlivňují významně hodnoty mikrotvrdosti. Zvýšení hodnot vtiskové tvrdosti povrchových vrstev je zřejmě způsobeno radiačním síťováním zkušebních vzorků. Při použití vyšší dávek záření dochází ke snížení mikrotvrdosti. Tento efekt může být způsoben tím, že vlivem ozařování dojde k degradaci materiálu.



Obr. 58. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření

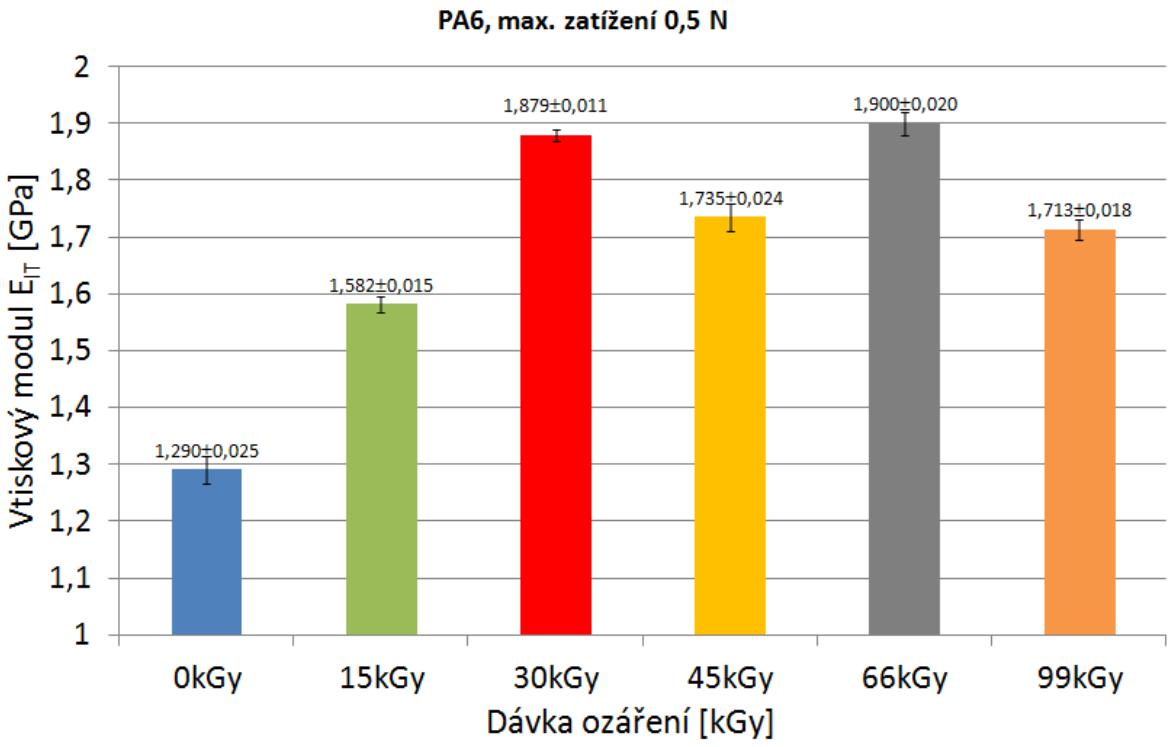
12.1.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 0,5 N

Jak je vidět na obr. 59. nejnižších hodnot tvrdosti dle Vickerse je dosaženo opět u neozářených vzorků (HV= 6,92±0,08 MPa). Oproti tomu nejvyšší hodnoty HV bylo dosaženo (stejně jako u vtiskové tvrdosti) při dávce ozáření 66 kGy. Zvýšení HV je zhruba o 43% ve srovnání s neozářeným materiálem.



Obr. 59. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření

12.1.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 0,5 N

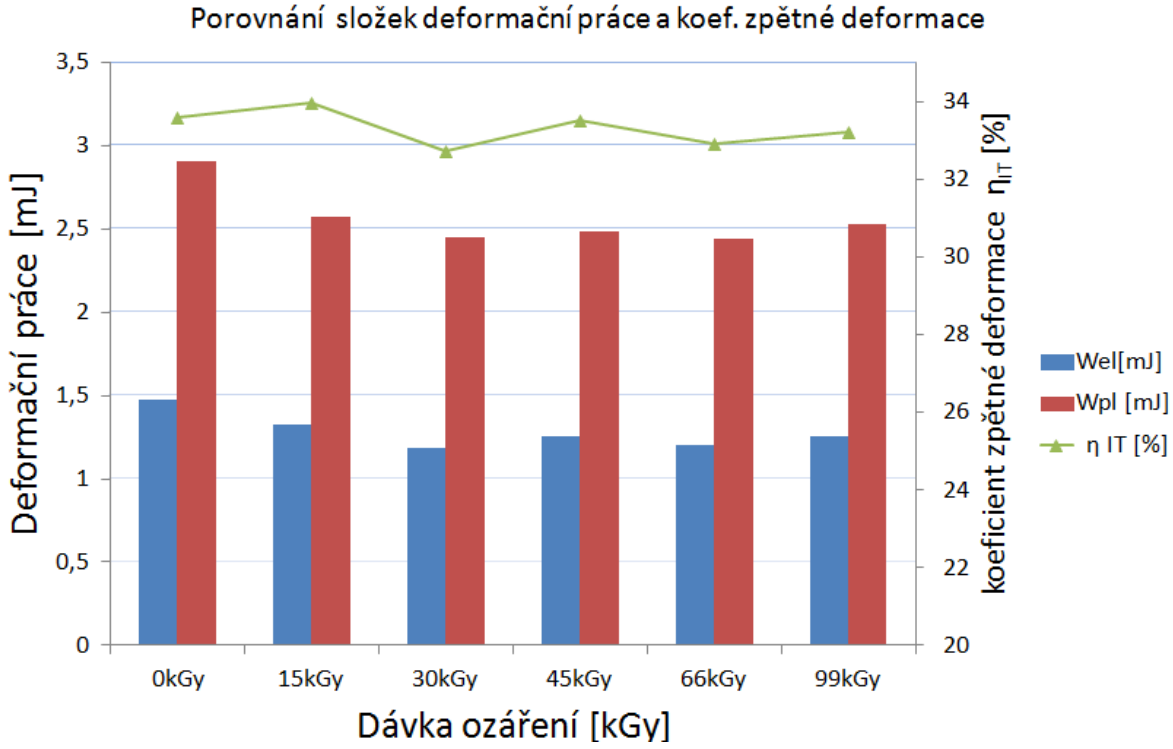


Obr. 60. Vtiskový modul u různých dávek ozáření

Dle výsledků měření a obr. 60. dosahuje vtiskový modul pružnosti nejvyšších hodnot pro dávku záření 66 kGy, což je v porovnání s neozářeným PA6 o 46% více. Neozářený materiál vykazuje nejnižší hodnoty E_{IT}.

12.1.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 0,5 N

Dalším z důležitých materiálových parametrů získaných z výsledků zkoušek mikrotvrdosti je elastická (pružná) a plastická (trvalá) část deformační práce. Reakci materiálu na aplikované zatížení a následnou zpětnou deformaci vyjadřuje elastická část deformační práce W_e. Na obr. 61. je také znázorněna plastická část deformační práce W_{pl}. Tato část vyjadřuje tuhost testovaného materiálu (především povrchových vrstev) a jeho odpor vůči trvalé deformaci. Pro lepší přehlednost grafu je zde vyjádřena deformační práce v jednotkách mJ.



Obr. 61. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6

Jak je možné vidět na obr. 61, nejvyšších hodnot složek deformační práce bylo dosaženo pro neozářené vzorky PA6. Nejnižších hodnot jak je patrné dosahovaly složky deformační práce u vzorků PA6, jež byly ozářeny dávkami 66 kGy. Podle zatím získaných výsledků, lze usuzovat, že ozáření vzorků způsobuje snížení hodnot jak plastické tak i elastické slož-

ky deformační práce. Vedle výsledků orientovaných na složky deformační práce, lze porovnat i hodnoty koeficientu zpětné deformace η_{IT}. Hlavní vypovídající hodnotou η_{IT} je možnost posoudit především povrchovou strukturu ozářených vzorků PA6. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny pro dávky ozáření 15 kGy, naopak nejnižší hodnoty pro dávku ozáření 30 kGy.

12.2 Přehled výsledků pro zvolené zatížení F_{max}=1 N

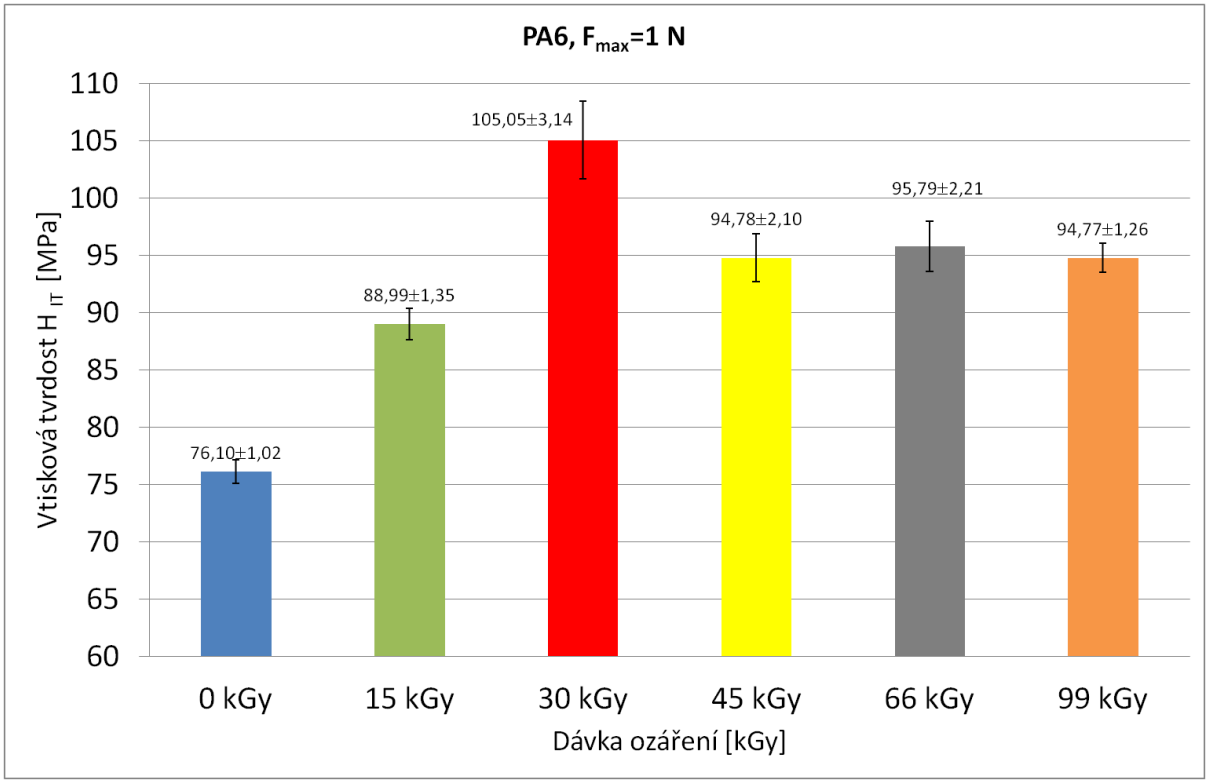
Tab. 17. Vybrané výsledky pro zatížení 1N

PA6, zatížení Fmax= 1N						
	0kGy	**15kGy**	**30kGy**	**45kGy**	**66kGy**	**99kGy**
H_{IT}[MPa]	76,1028	88,9859	105,0483	94,7763	95,7864	94,7723
E_{IT}[GPa]	1,27484	1,52491	1,90971	1,70302	1,72669	1,68084
E_r [GPa]	1,3992	1,67329	2,09474	1,86839	1,89434	1,84411
HV[MPa]	7,18301	8,39902	9,91504	8,94551	9,04088	8,94518
C_{IT} [%]	13,077	12,481	12,057	12,108	12,736	12,790
W_{el}[pJ]	4088703	3699598	3198546	3451626	3402167	3440965
W_{pl} [pJ]	7925851	7248410	6648046	6973604	6885774	7091616
W_{total}[pJ]	12014554	10948008	9846591	10425231	10287941	10532581
η_{IT}[%]	34,034	33,795	32,554	33,108	33,070	32,671

12.2.1 Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} pro zatížení 1N

Naměřené hodnoty během zkoušky mikrotvrdosti naznačují, že nejmenších hodnot vtiskové tvrdosti H_{IT} bylo dosaženo o neozářených vzorků PA6 (viz. obr. 62). V porovnání s tímto výsledkem se nejlépe jeví hodnoty vtiskové tvrdosti naměřené u vzorků PA6 ozářeného dávkou 30 kGy.(v porovnání se zatížením F_{max} =0,5N, kdy nejvyšších hodnot bylo dosaženo u dávky 66 kGy). Při porovnání s neozářeným materiálem je vtisková tvrdost vyšší o 38%.

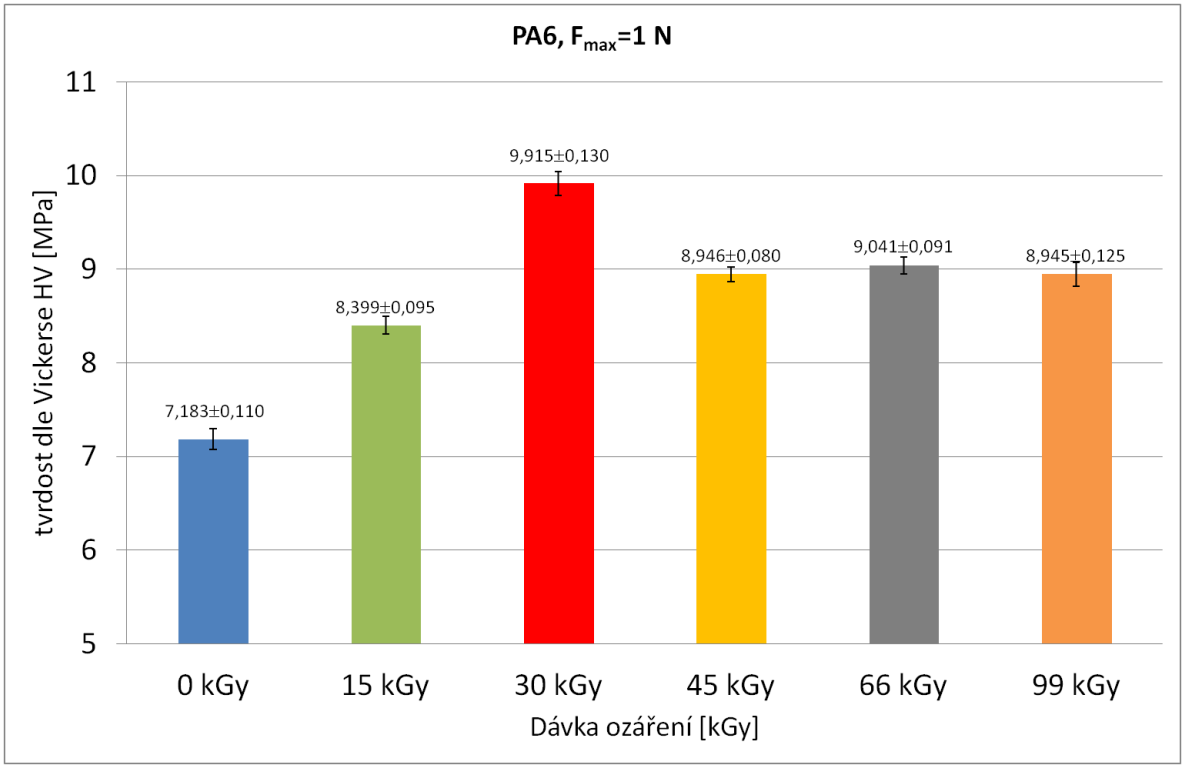
Lze říci, že vyšší dávky záření neovlivňují významně hodnoty mikrotvrdosti. Zvýšení hodnot vtiskové tvrdosti povrchových vrstev je zřejmě způsobeno radiačním síťováním zkušebních vzorků. Při použití vyšší dávek záření dochází ke snížení mikrotvrdosti. Tento efekt může být způsoben tím, že vlivem ozařování dojde k degradaci materiálu.



Obr. 62. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření, F_{max}=1N

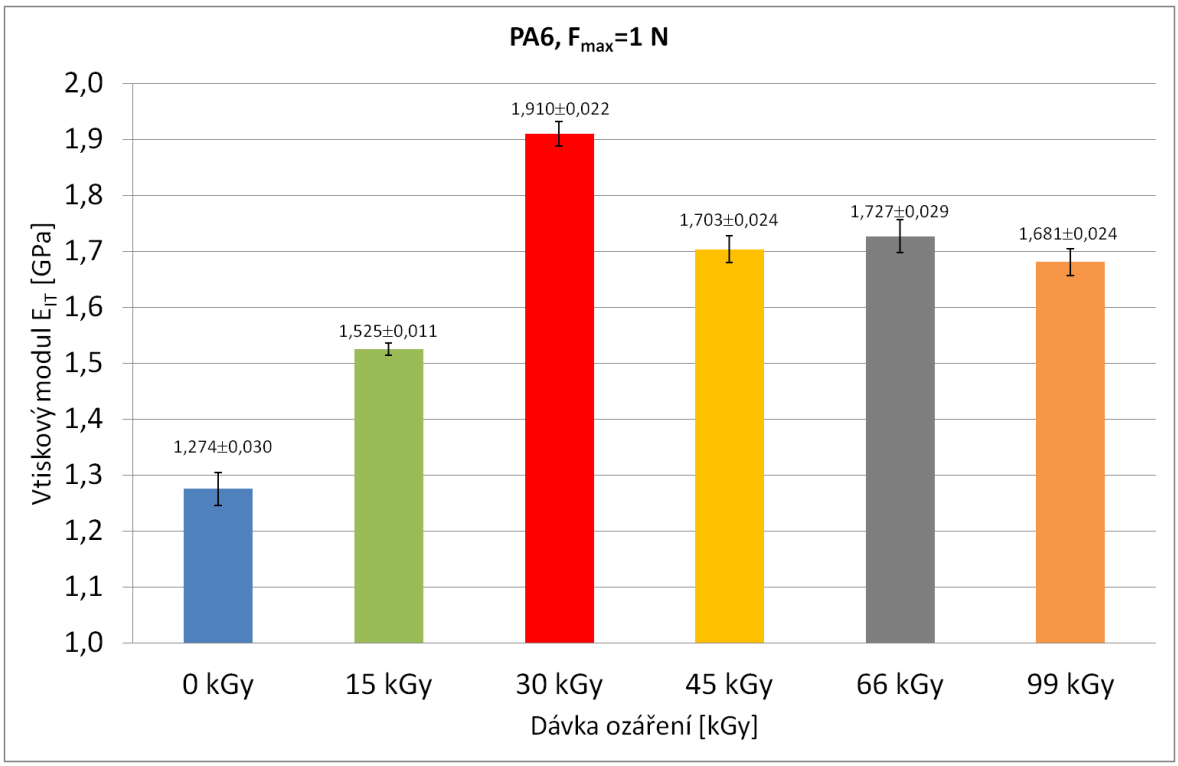
12.2.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 1N

Jak je vidět na obr. 63. nejnižších hodnot tvrdosti dle Vickerse je dosaženo u neozářených vzorků (HV= 7,183±0,110 MPa). Oproti tomu nejvyšší hodnoty HV bylo dosaženo (stejně jako u vtiskové tvrdosti) při dávce ozáření 30 kGy. Zvýšení HV je zhruba o 38% ve srovnání s neozářeným materiálem.



Obr. 63. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření, F_{max}=1N

12.2.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 1 N

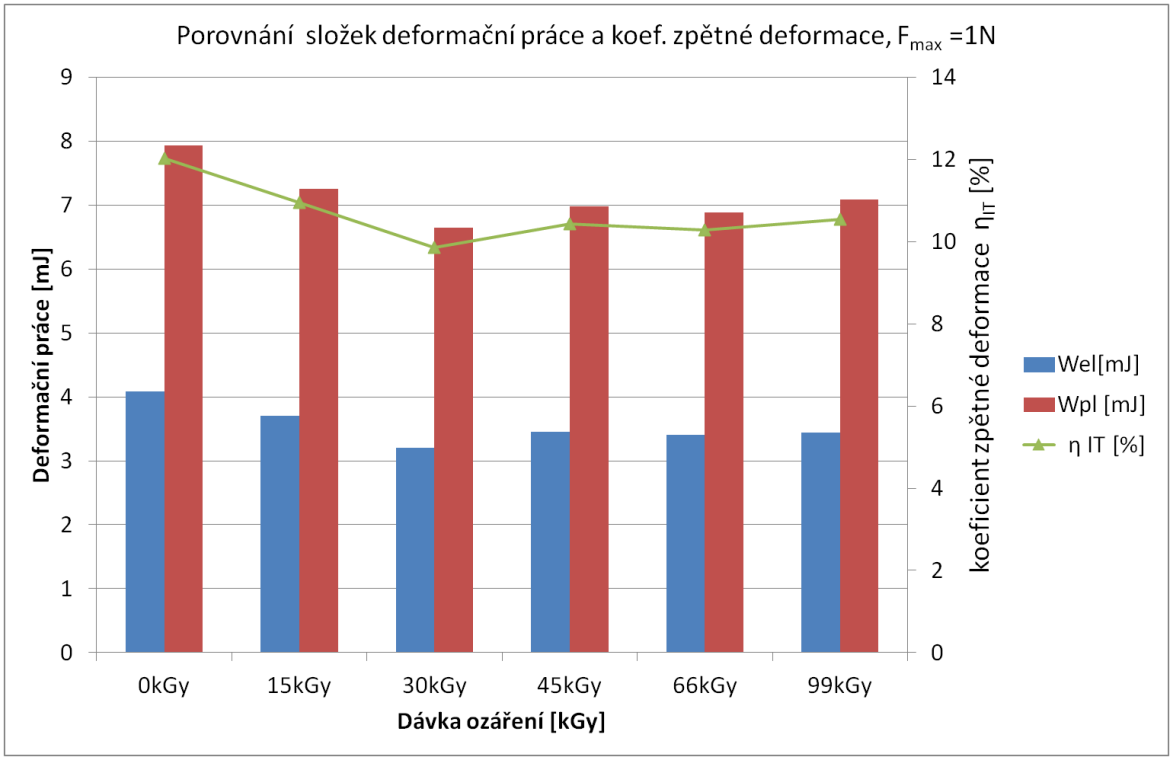


Obr. 64. Vtiskový modul u různých dávek ozáření, F_{max}=1N

Dle výsledků měření viz. obr. 64. dosahuje vtiskový modul pružnosti nejvyšších hodnot pro dávku záření 30 kGy, což je v porovnání s neozářeným PA6 o 50% více. Neozářený materiál vykazuje nejnižší hodnoty EIT .

12.2.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 1 N

Dle obr. 65 je nejvyšších hodnot složek deformační práce dosaženo pro neozářené vzorky PA6. Nejnižších hodnot jak je patrné dosahovaly složky deformační práce u vzorků PA6, jež byly ozářeny dávkami 30 kGy. Podle získaných výsledků, lze usuzovat, že ozáření vzorků způsobuje snížení hodnot jak plastické tak i elastické složky deformační práce. Vedle výsledků orientovaných na složky deformační práce, lze porovnat i hodnoty koeficientu zpětné deformace η_{IT}. Hlavní vypovídající hodnotou η_{IT} je možnost posoudit především povrchovou strukturu ozářených vzorků PA6. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny pro dávky ozáření 0 kGy naopak nejnižší hodnoty pro dávku ozáření 30 kGy. Oproti výsledkům pro zatížení 0,5N se liší velikosti η_{IT} avšak nejmenší hodnota je dosažena opět při dávce ozáření 30 kGy.



Obr. 65. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6, F_{max}=1N

12.3 Přehled výsledků pro zvolené zatížení F_{max}=5 N

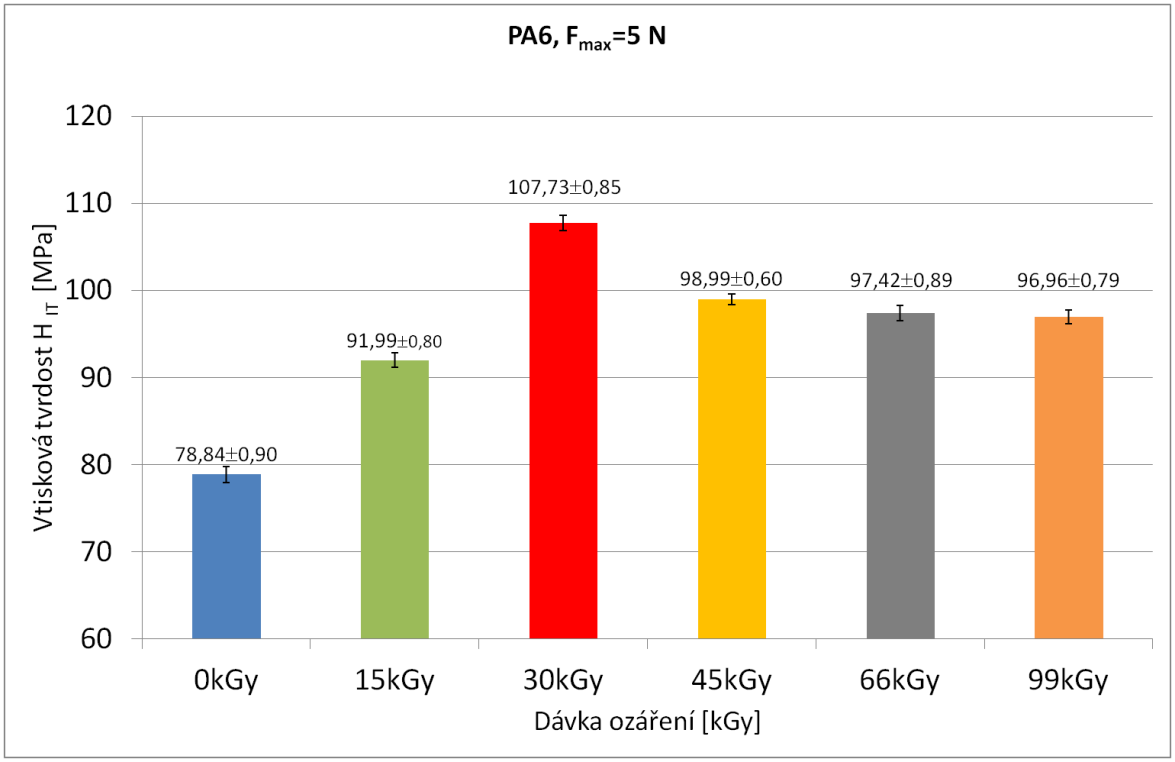
Tab. 18. Vybrané výsledky pro zatížení 5N

PA6, zatížení Fmax= 5N						
	0kGy	**15kGy**	**30kGy**	**45kGy**	**66kGy**	**99kGy**
H_{IT}[MPa]	78,84	91,99	107,73	98,99	97,41	96,96
E_{IT}[GPa]	1,31987	1,55622	1,92076	1,7605	1,70606	1,706
E_r [GPa]	1,44857	1,70758	2,10687	1,93136	1,87171	1,87166
HV[MPa]	7,44169	8,68238	10,16743	9,34313	9,19441	9,15201
C_{IT} [%]	12,633	12,162	11,88	11,924	12,96	13,094
F_{max}[mN]	5028,386	5027,58	5028,867	5029,161	5030,004	5028,612
h_{max}[nm]	59736,27	55216,22	50660,98	52863,35	53405,91	53492,02
A_p[mm^2]	6,38E+10	5,47E+10	4,67E+10	5,08E+10	5,16E+10	5,19E+10
W_{el}[pJ]	43353208	39732847	34680804	36766279	37048508	36973391
W_{pl} [pJ]	84118899	77008666	71584375	74030507	76989086	77852987
W_{total}[pJ]	1,27E+08	1,17E+08	1,06E+08	1,11E+08	1,14E+08	1,15E+08
η_{IT} [%]	34,011	34,035	32,635	33,183	32,489	32,201

12.3.1 Vyhodnocení vtiskové tvrdosti H_{IT} pro zatížení 5N

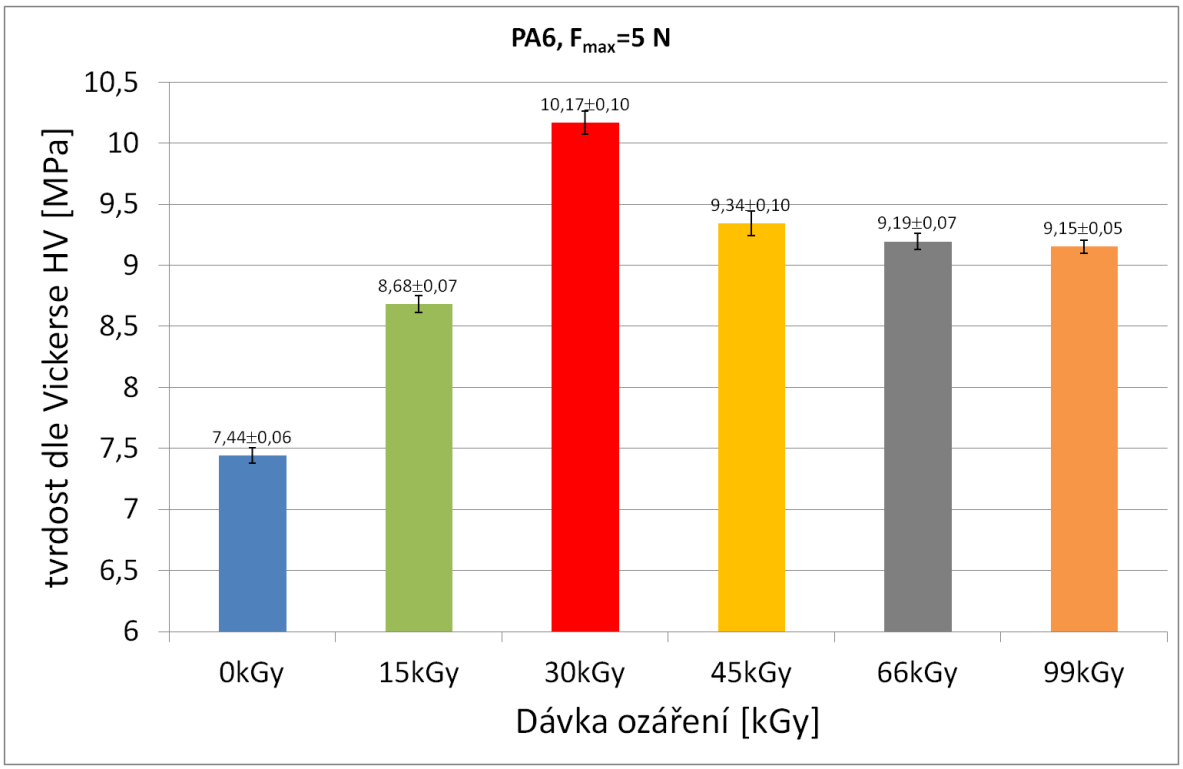
Získané výsledky hodnot zkoušky mikrotvrdosti naznačují, že nejmenších hodnot vtiskové tvrdosti H_{IT} bylo dosaženo o neozářených vzorků PA6 (viz. obr. 66). V porovnání s tímto výsledkem naopak hodnoty vtiskové tvrdosti naměřené u vzorků PA6 ozářeného dávkou 30 kGy dosahují nejvyšší hodnoty H_{IT}.(v porovnání se zatížením F_{max} =0,5N, kdy nejvyšších hodnot bylo dosaženo u dávky 66 kGy). Při porovnání s neozářeným materiálem je vtisková tvrdost vyšší o 37%.

Lze říci, že vyšší dávky záření neovlivňují významně hodnoty mikrotvrdosti. Zvýšení hodnot vtiskové tvrdosti povrchových vrstev je zřejmě způsobeno radiačním síťováním zkušebních vzorků. Při použití vyšší dávek záření dochází ke snížení mikrotvrdosti. Tento efekt může být způsoben tím, že vlivem ozařování dojde k degradaci materiálu. Jako optimální dávka ozáření se nejlépe v tomto případě hodí dávka záření 30 kGy.



Obr. 66. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření, F_{max}=5N

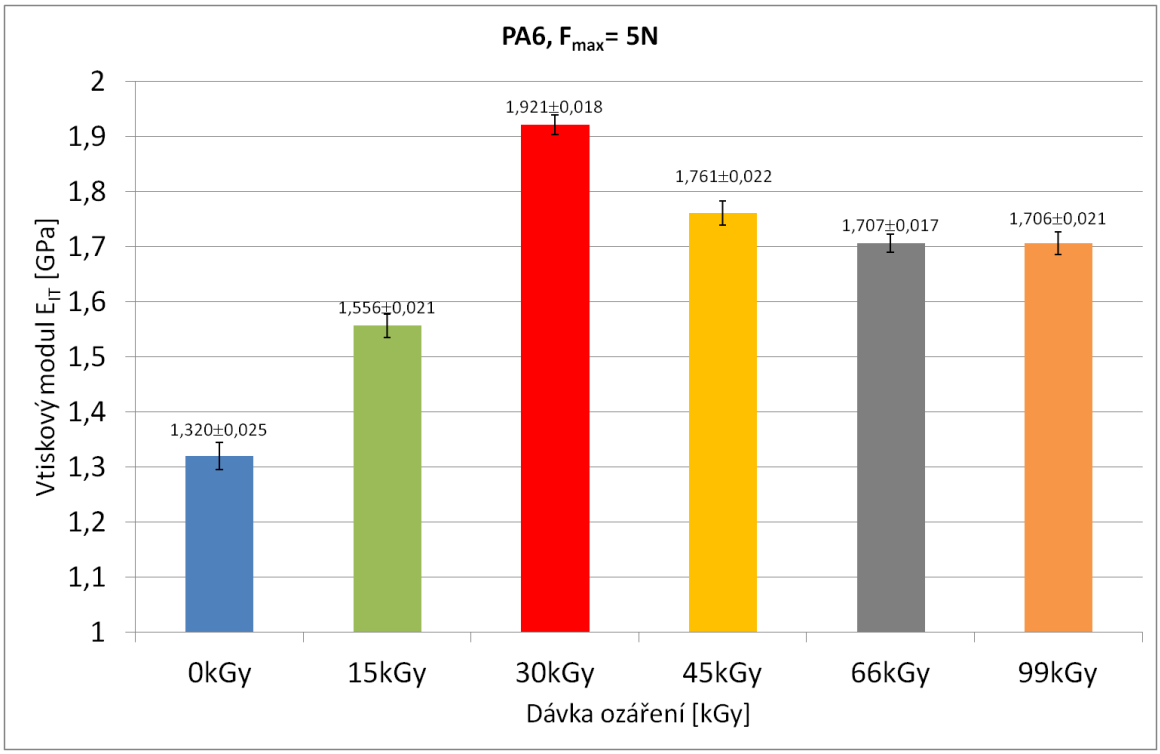
12.3.2 Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro zatížení 5N



Obr. 67. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření, F_{max}=5N

Jak je vidět na obr. 67. nejnižších hodnot tvrdosti dle Vickerse (HV) je dosaženo u neozářených vzorků (HV= 7,44±0,06 MPa). Oproti tomu nejvyšší hodnoty HV bylo dosaženo (stejně jako u vtiskové tvrdosti) při dávce ozáření 30 kGy. Zvýšení HV je zhruba o 37% ve srovnání s neozářeným materiálem.

12.3.3 Vyhodnocení vtiskového modulu E_{IT} pro zatížení 5 N



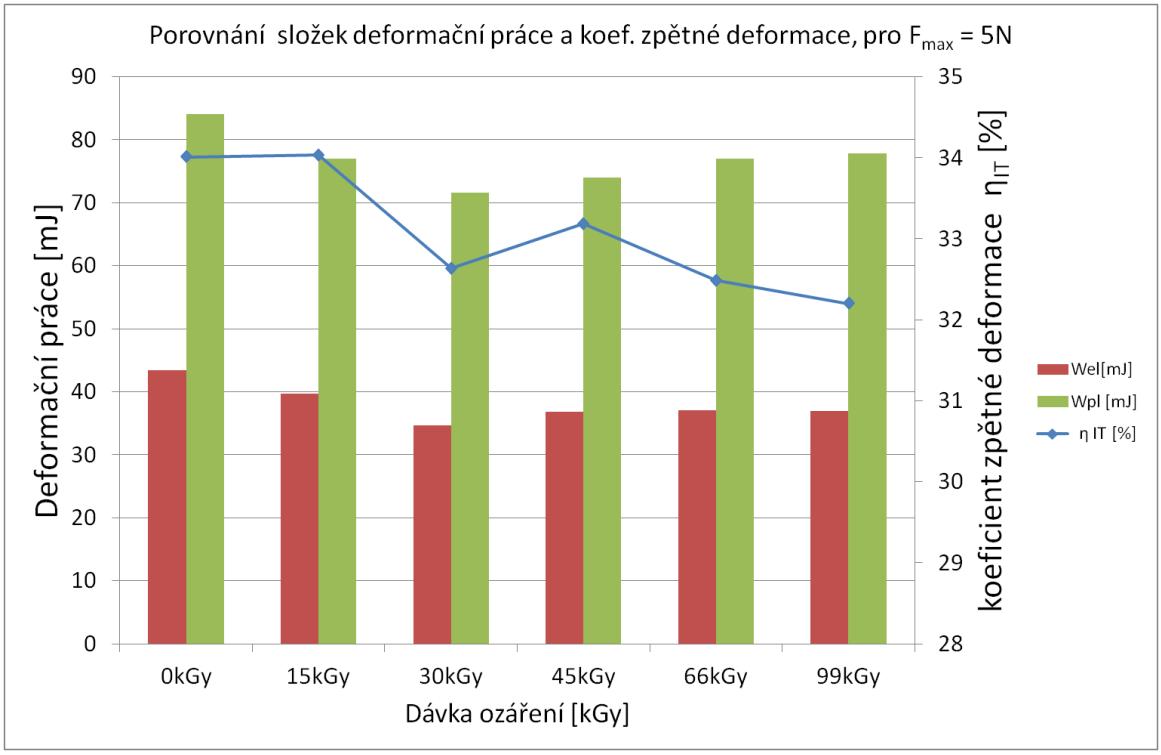
Obr. 68. Vtiskový modul u různých dávek ozáření, F_{max}=1N

Dle zobrazení naměřený hodnot v grafu (viz. obr. 68.) dosahuje vtiskový modul pružnosti nejvyšších hodnot pro dávku záření 30 kGy (1,921±0,018 GPa), což je v porovnání s neozářeným PA6 o 50% více. Neozářený materiál vykazuje nejnižší hodnoty EIT . opět se tedy jeví jaká nejvhodnější dávka ozáření pro modifikovaný materiál PA6 dávka elektronového β záření o velikosti 30 kGy.

12.3.4 Porovnání složek deformační práce pro zatížení 5 N

Dle obr. 69 je nejvyšších hodnot složek deformační práce dosaženo pro neozářené vzorky PA6. Nejnižších hodnot jak je patrné dosahovaly složky deformační práce u vzorků PA6, jež byly ozářeny dávkami 30 kGy. Podle získaných výsledků, lze usuzovat, že ozáření vzorků způsobuje snížení hodnot jak plastické tak i elastické složky deformační práce.

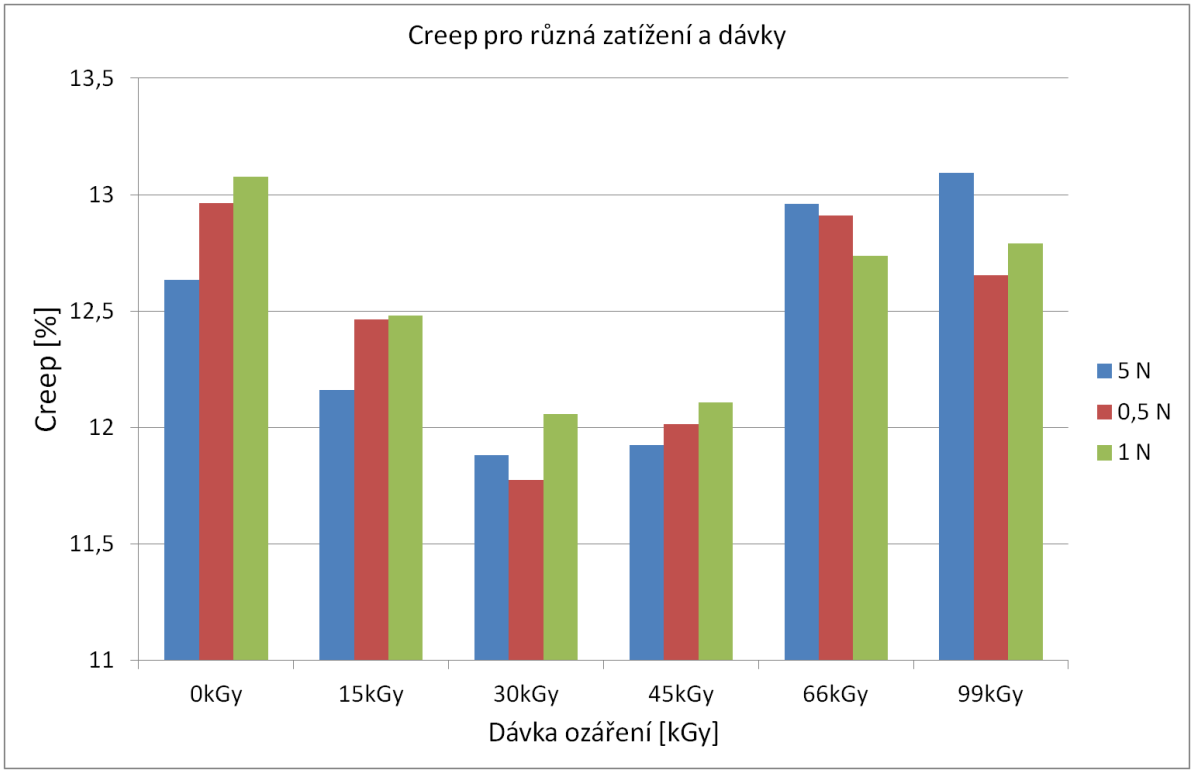
Vedle výsledků orientovaných na složky deformační práce, lze porovnat i hodnoty koeficientu zpětné deformace η_{IT}. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny pro dávky ozáření 0 kGy naopak nejnižší hodnoty pro dávku ozáření 30 kGy. Oproti výsledkům pro zatížení 0,5N se liší velikosti η_{IT} avšak nejmenší hodnota je dosažena opět při dávce ozáření 30 kGy, podobně jako při hodnocení jiných vyšetřovaných parametrů.



Obr. 69. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6, $F_{max=}5N$

12.4 Vtiskové tečení (creep)

Měření mikrotvrdosti umožňuje vyhodnotit i vtiskové tečení C_{IT}. (dále jen creepu). Creep (neboli tečení materiálu) je tendence polymeru k pomalému neustálému pohybu molekul a deformaci tělesa pod vlivem zatížení. Nejnižších hodnot creepu bylo dosahováno při dávce ozáření 30 kGy. Na obr. 70. si lze povšimnout, že při rozmezí dávek od 0 do 45 kGy jsou hodnoty creepu nejvyšší pro zvolené zatížení 1 N. Pro dávky vyšší jak 45 kGy je velikost creepu nejvyšší vždy u zatížení 5 N. Tento jev může být způsoben tím, že při vyšším zkušebním zatížení proniklo zkušební těleso hlouběji do vzorku PA6. Pro bližší zjištění creepového chování by bylo vhodné provést specializované zkoušky (také při různých teplotách). Snížení creepu vlivem ozáření 30kGy je zhruba 8% oproti neozářeným vzorkům PA6.



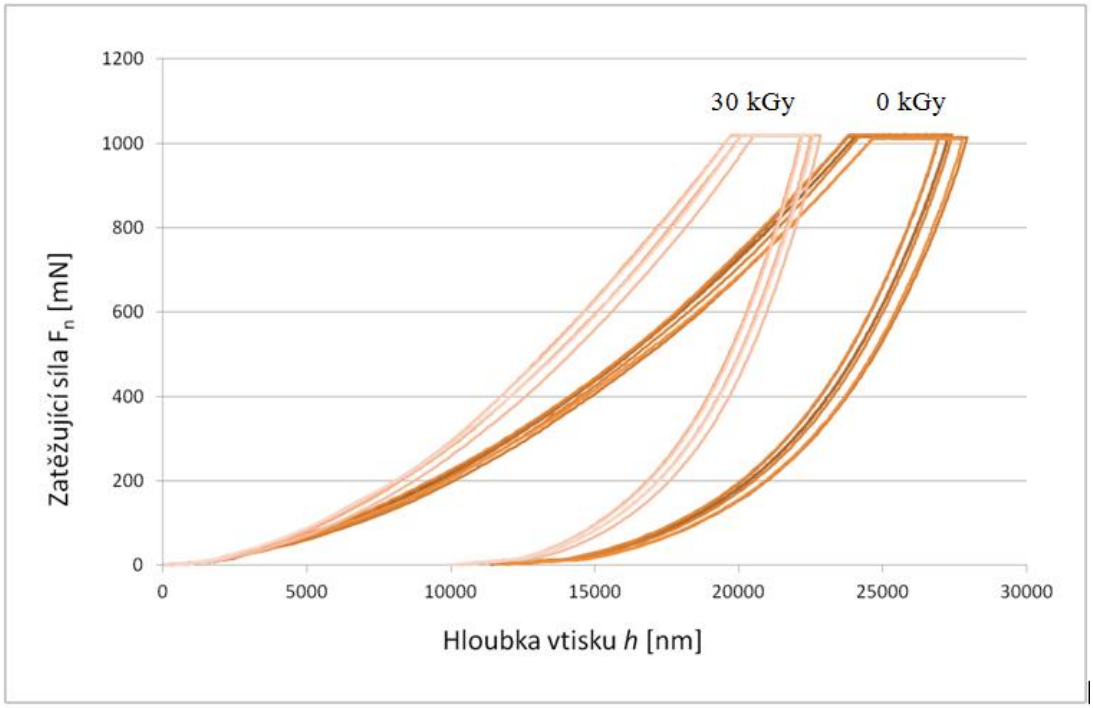
Obr. 70. Hodnoty creepu pro různá zatížení a dávky ozáření

12.5 Shrnutí výsledků pro různé druhy zatížení při zkoušce

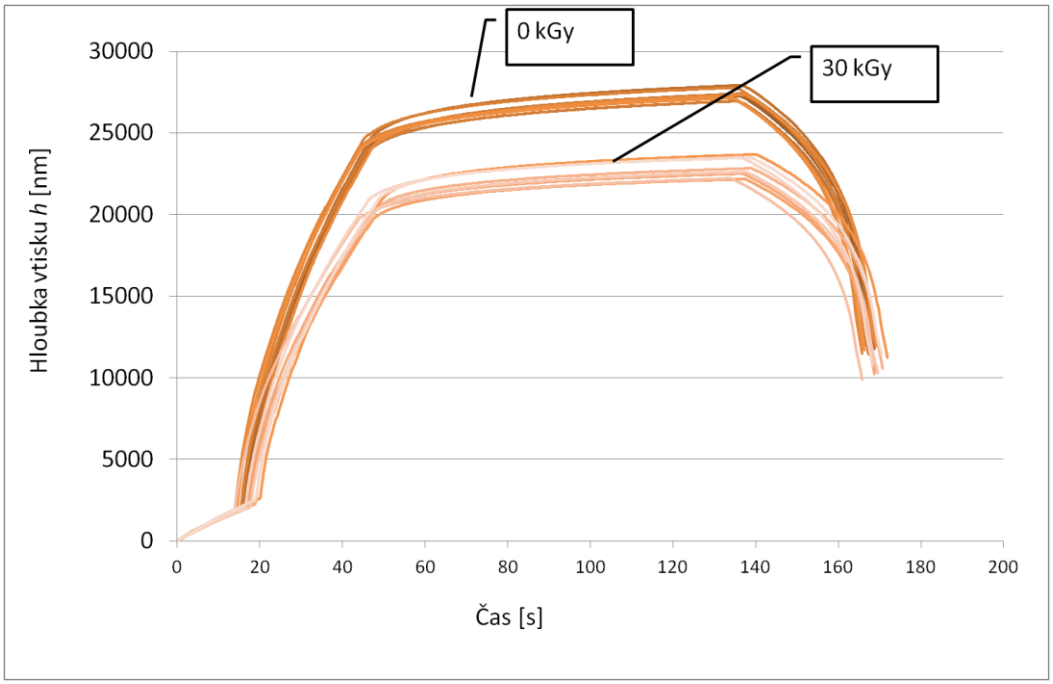
Doposud byly veškeré výsledky vyhodnocovány samostatně pro jednotlivé zvolené hodnoty zatížení při zkoušce mikrotvrdosti, nyní budou porovnány s ohledem na zvolenou nejvhodnější dávku ozáření zkušebních těles tedy 30 kGy.

Vztah mezi zatěžující silou a hloubkou vtisku

Souvislost mezi zatěžující silou (pro případ F_{max}=0,5N) a hloubkou vtisku je znázorněna na obr. 71. Můžeme sledovat chování testovaných vzorků a také ozářené povrchové vrstvy. Vztah mezi silou a hloubkou vtisku prokazuje vliv ozařování na změnu mechanických vlastností (především v povrchových vrstvách materiálu. Jak je zřejmé neozářené vzorky vykazují menší hodnoty tvrdosti (tzn. zvětšuje se hloubka vtisku do povrchu vzorku), což bylo dokázáno i na grafech v předchozích kapitolách. V porovnání s tím vzorky, které byly ozářeny dávkou 30 kGy, vykazují poněkud menší hloubku vtisku, což poukazuje na vyšší hodnoty tvrdosti a lze předpokládat i vyšší odolnost povrchových vrstev PA6 vůči otěru. Na obou zobrazených závislostech mezi F_n a h je patrný nejprve nárůst zatěžující síly na zvolené maximum, poté konstantní hodnota zatěžující síly a následně odlehčení na vzorek. Vlivem elastické deformace se hodnoty hloubky vtisku (po odlehčení) snižují.



Obr. 71. Vztah mezi zatěžující silou a hloubkou vtisku (0 kGy, 30kGy)

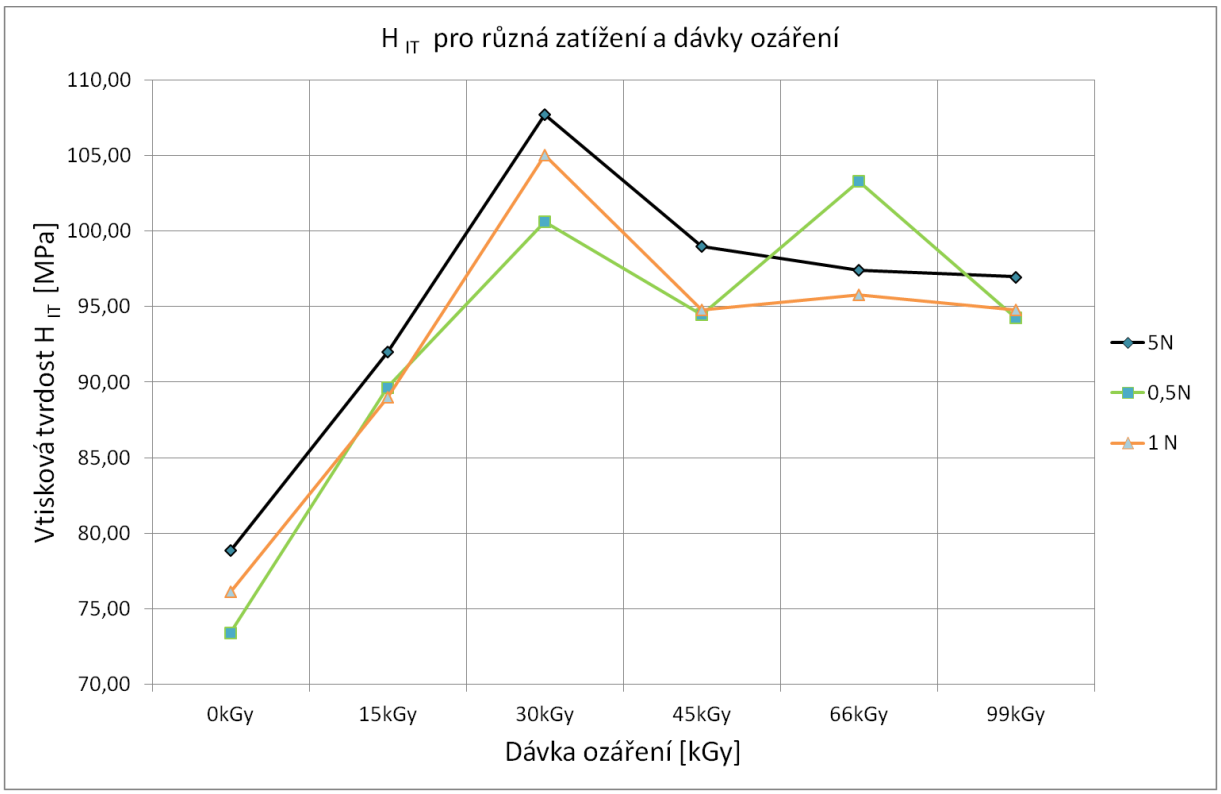


Obr. 72. Změna hloubky vtisku v průběhu zkoušky (0 kGy, 30kGy)

Porovnání vtiskové tvrdosti H_{IT} pro různá zkušební zatížení

Pokud porovnáváme hodnoty vtiskové tvrdosti dosažené porůzná zatížení a různé dávky ozáření, je zřejmé že nejvyšších hodnot vtiskové tvrdosti dosahovaly vzorky PA6 při ozáření dávkou 30 kGy a to shodně u všech tří typů zvoleného maximálního zatížení. Při apli-

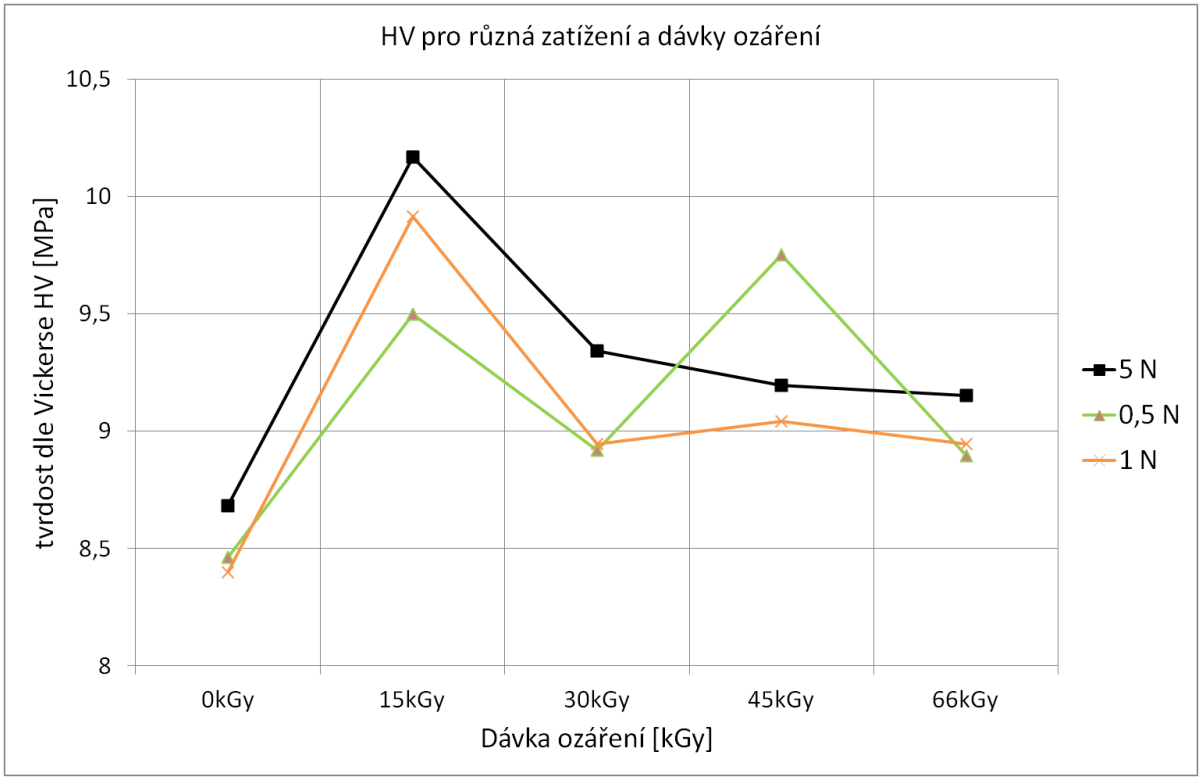
kaci vyšších dávek ozáření materiálu vtisková tvrdost poklesla (kromě drobného zvýšení při dávce ozáření 66 kGy a hodnotě zatížení 0,5 N). Nejvyšší hodnoty H_{IT} pro zatížení 5N jsou pravděpodobně způsobeny hlubším průnikem zkušebního tělesa do materiálu, čímž dosáhne semikrystalické struktury vzorku z PA6. Dle výsledků zkoušek se zvýšení mikrotvrdosti vlivem ozařování dávkou 30kGy pohybuje kolem 39% v porovnání s neozářenými vzorky materiálu.



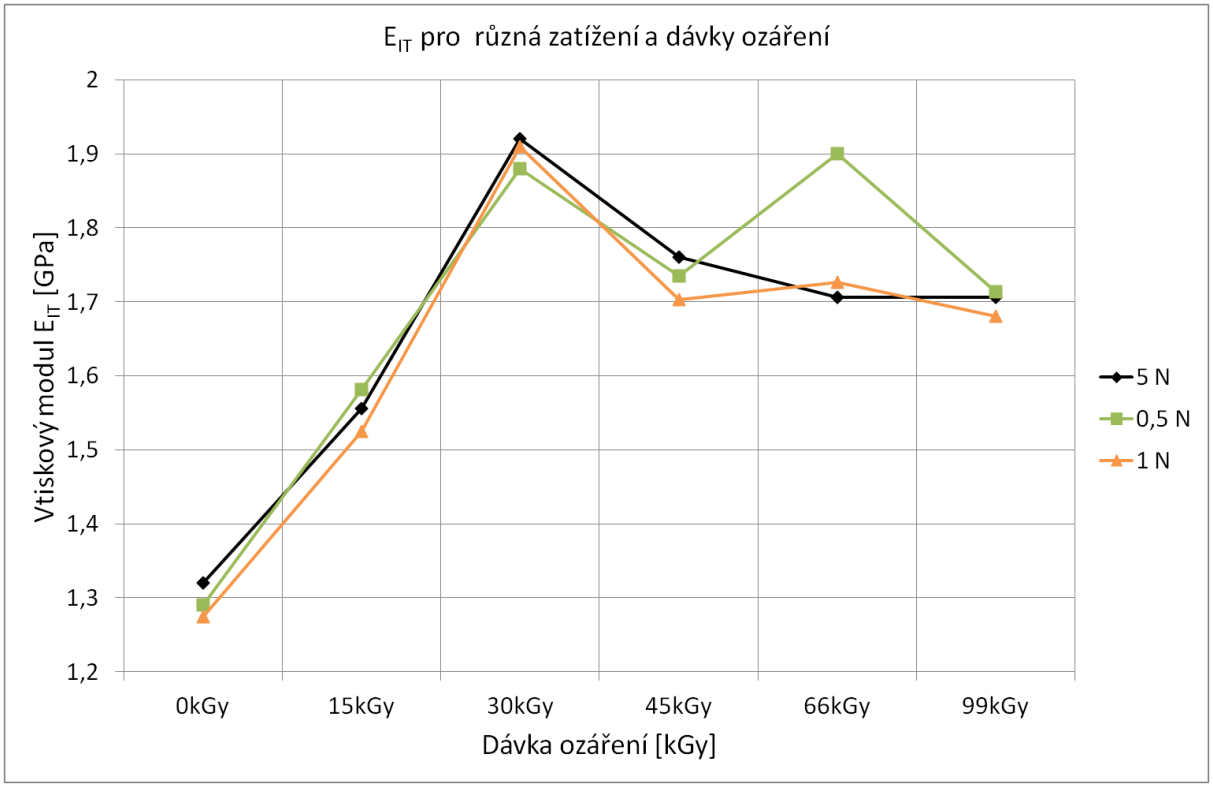
Obr. 73. Vtisková tvrdost při různém zatížení

Vyhodnocení tvrdosti dle Vickerse (HV) pro různá zkušební zatížení

Při vyhodnocení změny tvrdosti především povrchových vrstev měřených při zkouškách mikrotvrdosti, bylo zjištěno, že maximální hodnoty HV jsou opět dosaženy pro dávky ozáření 30 kGy toto je společné pro všechna tři zatížení. Při vyšších dávkách záření je zvýšení HV oproti neozářeným vzorkům nejednotné. Z předchozích získaných výsledků lze obecně říci, že vlivem ozáření materiálu elektronovým zářením lze zvýšit HV o zhruba 50% (dávka 30kGy) v porovnání s neozářenými vzorky.



Obr. 74. Tvrdost dle Vickerse pro různá zatížení

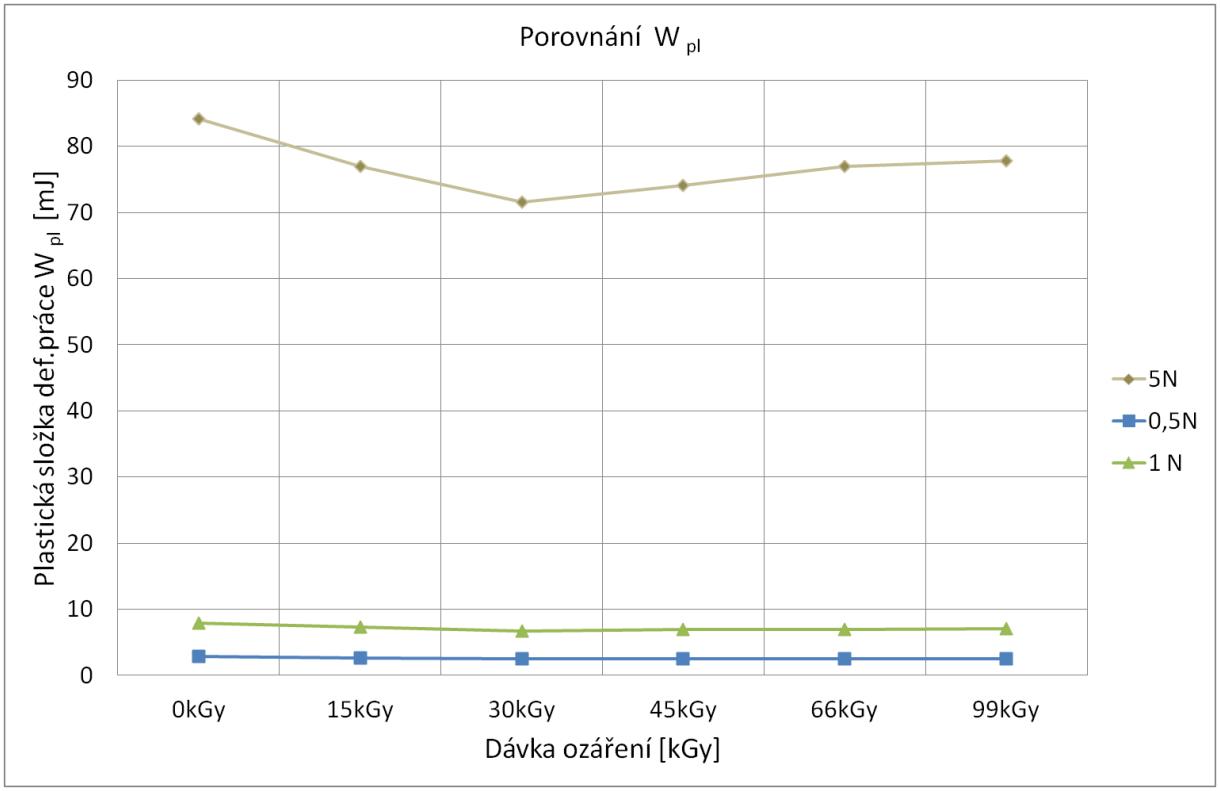


Obr. 75. Vtiskový modul pro různá zatížení

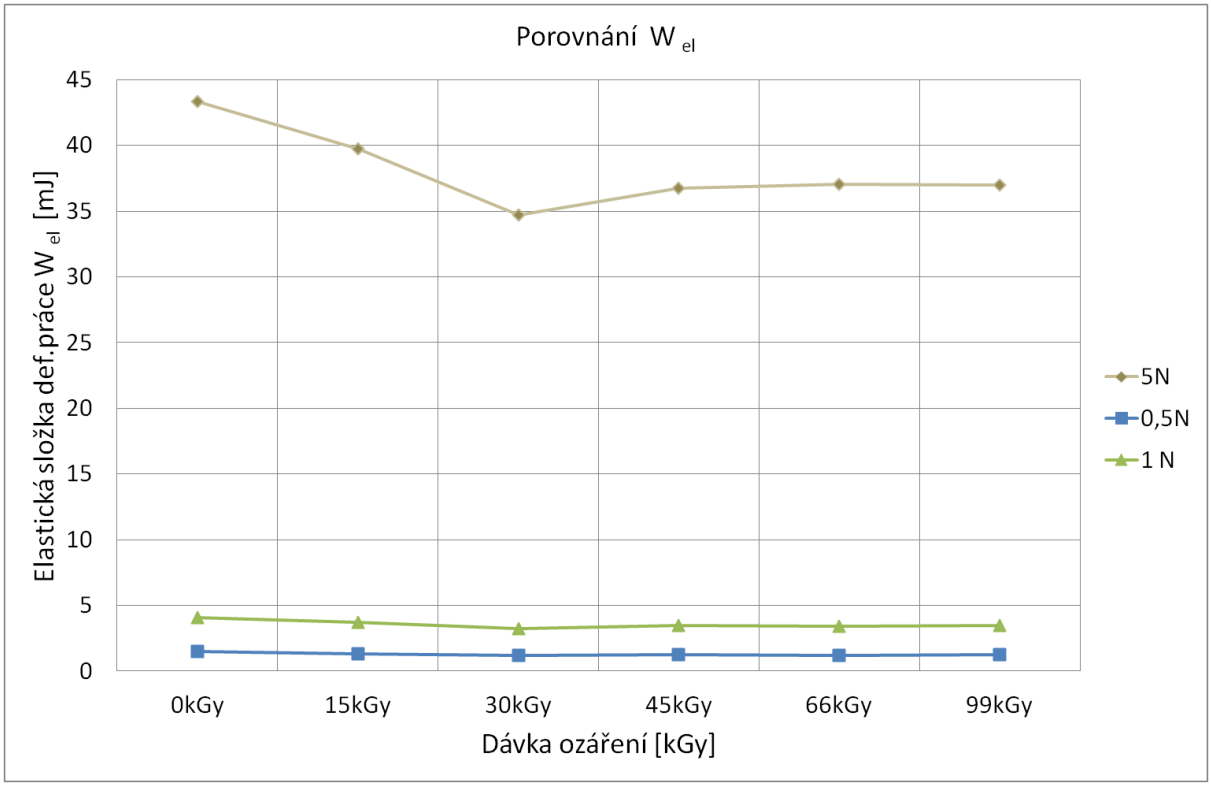
Vtiskový modul E_{IT} svým průběhem prakticky kopíruje změny v důsledku ozáření materiálu. (viz. obr. 75.)

Výsledky pro složky deformační práce

Předchozí výsledky pro elastickou a plastickou složku deformační práce pro jednotlivá zatížení prokázaly, že u neozářených vzorků byly při zkouškách naměřeny nejvyšší hodnoty deformační práce. U vzorků, které byly vystaveny β záření, byly zjištěny nižší hodnoty složek deformační práce. Na obr. 76. a obr. 77. je zřetelně vidět rozdíl mezi dosaženými výsledky při menších zatěžujících silách (0,5 N a 1N). Při tomto zatížení se složky deformační práce prakticky nemění u všech dávek ozáření. Naopak při zatížení F_{max} =5N jsou patrné větší změny mezi ozářenými a neozářenými vzorky PA6. Nejnižší hodnota složek deformační práce je dosažena pro dávku ozáření 30 kGy u všech tří zatížení. Z grafů je to nejvíce patrné pro F_{max} =5N.

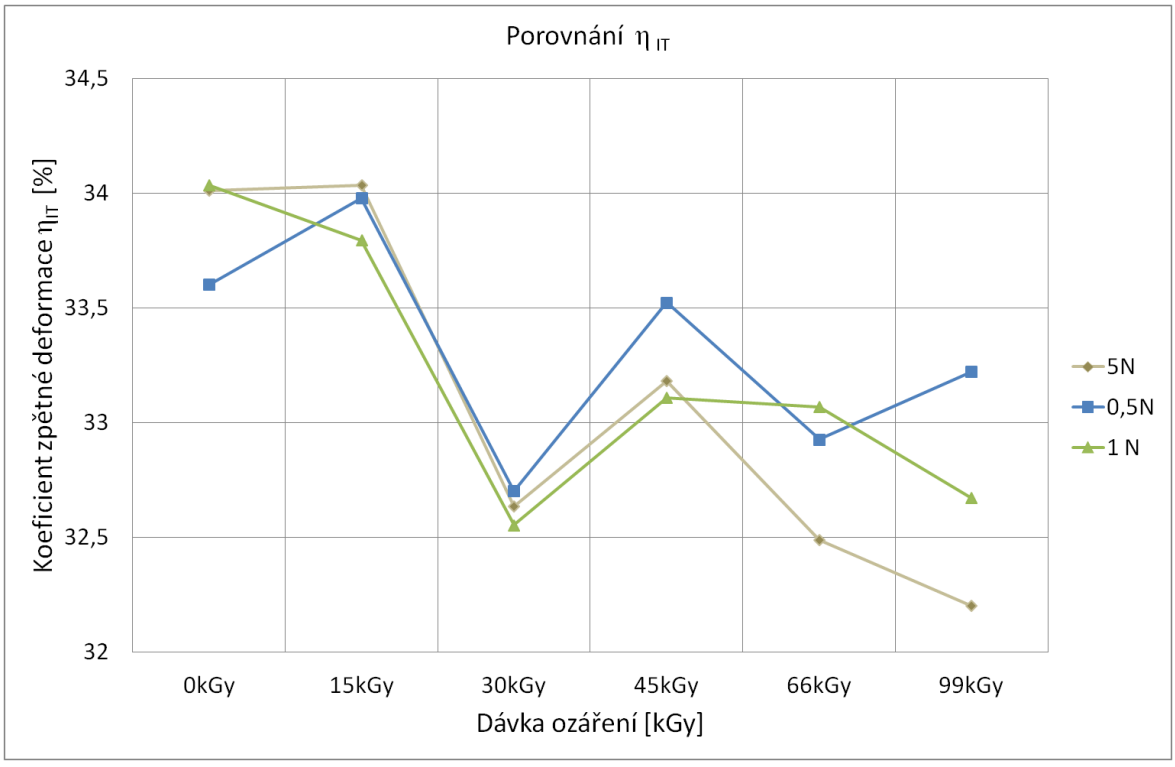


Obr. 76. Porovnání W_{pl} pro jednotlivá zatížení



Obr. 77. Porovnání W_{el} pro jednotlivá zkušební zatížení

Zvýšená dávka ozáření způsobí pouze mírný pokles hodnot deformační práce, v souladu s tím je znázorněn koeficient zpětné deformace pro různá zatížení na obr. 78.



Obr. 78. Porovnání η_{IT} pro jednotlivá zkušební zatížení

ZÁVĚR

Hlavním cílem této diplomové práce bylo zjistit vliv radiačního síťování na mikrotvrdost modifikovaného PA6. Zvoleným materiálem byl PA6, V-PTS- CREAMID® B3H2 dodávaný firmou Marketing & Vertriebs-GmbH. Pro možnost dodatečného síťování bylo přidáno 5 objem. % TAIC (síťovací činidlo). Zkušební tělesa určeného tvaru a rozměrů byla vyrobena technologií vstřikování (blíže kap. 10). Připravené vzorky materiálu byly poté ozářeny elektronovým β zářením v německé firmě BGS Beta-Gamma Service GmbH. Pro možnost porovnat a určit nejvhodnější dávku ozáření pro materiál byly zvoleny dávky ozáření 0 kGy, 15 kGy, 30 kGy, 45 kGy, 66 kGy a 99 kGy.

V praktické části byly pro tento materiál provedeny zkoušky mikrotvrdosti dle ČSN EN ISO 6507-1. Abychom dosáhli více získaných dat a výsledků, byly zvoleny tři typy maximální zatěžující síly při zkoušce F_{max} a to 0,5 N; 1 N a 5 N. Pro každý typ zatížení a dávky jsou jednotlivě vyhodnoceny hlavní hodnoty získané zkouškami, jako jsou vtisková tvrdost H_{IT}, tvrdosti dle Vickerse, vtiskový modul E_{IT} a srovnání jednotlivých složek deformační práce. Dále byly vyhodnocené výsledky porovnávány hromadně pro všechna zatížení a dávky.

Ze získaných výsledků pro PA6 vyplývá, že vlivem ozáření elektronovým β zářením došlo k vylepšení vlastností povrchových vrstev zkušebních vzorků oproti těm, které nebyly ozářeny. Nejvhodněji se jeví využití dávky ozáření 30 kGy, u něhož bylo dosahováno nejlepších výsledků. Hodnoty mikrotvrdosti, vzrostly přibližně o 39%. Tvrdost povrchu dle Vickerse se zvýšila až o 50% v důsledku vhodného ozáření. Dále creepové hodnoty byly sníženy vlivem ozáření asi o 8% oproti neozářeným vzorkům. Celková změna chování povrchové vrstvy materiálu byla potvrzena konečnými hodnotami plastické a elastické složky deformační práce. Tyto hodnoty se snižovaly v závislosti na rostoucí dávce ozáření. Jako příklad vylepšení tvrdosti dle Vickerse, lze uvést zvýšení hodnot HV při zatížení 5N, kdy pro 0 kGy byla velikost HV= 7,44±0,06 MPa a pro 30 kGy HV= 10,17±0,10 MPa. Se zvyšujícími se dávkami ozáření na 30 kGy docházelo k poklesu hodnoty mikromechanických vlastností PA6.

Výsledky hodnot mikrotvrdosti pro vzorky z PA6 prokázaly, že tento konkrétní typ materiálu, lze použít pro náročnější aplikace v mnoha průmyslových odvětvích, především tam, kde jsou kladeny vyšší požadavky na pevnost, tuhost a tvrdost povrchových vrstev materiálu. Díky odolnosti povrchové vrstvy k opotřebení je PA6 vhodný jako náhrada kovo-

vých materiálů zejména pro převody, strojní součásti vystavené nadměrnému tření. Díky své relativně nízké hustotě může být modifikovaný PA6 vhodnou alternativou k běžně užívaným materiálům v oblasti automobilového nebo elektrotechnického průmyslu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] VESELÝ, Karel. *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie, 1992, 177 s. ISBN 8002009517.

[2] SVORČÍK, Václav. *Polymery stručně*. In: [online]. 2011. vyd. Praha [cit. 2012-12-13]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf

[3] *Polymerní materiály:* Sborník přednášek TU Liberec. In: [online]. 2012. vyd. Liberec, 2012 [cit. 2012-12-13]. Dostupné z: www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt.../Polymerni%20materialy.ppt

[4] *Makromolekulární látky (Polymery).* In: [online]. 2012. vyd. Ledeč nad Sázavou, 2012 [cit. 2012-12-13]. Dostupné z: http://www.gvi.cz/files/chemie/mml.pdf

[5] *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti.* [online]. 2013 [cit. 2013-05-06]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm

[6] VESELÝ, K*.: Plasty a kaučuk*, Praha: SNTL, 1981

[7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.s

[8] DUCHÁČEK, V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování*, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 94. ISBN 80-7080-617-6

[9] MRAYEDA,, S.M. Mrayeda, a Q.H. ZENGB. *Interfacial interactions in clay-based nylon 6 nanocomposites: A density functional theory study*[online]. Sydney, Australia, 2009 [cit. 2013-05-06]. Dostupné z: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025609002171. School of Chemical Sciences and Engineering, University of New South Wales

[10] PROKOPOVÁ, I*.: Makromolekulární chemie* [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2013-01-22]. Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/>. ISBN 978-80-7080-662-3

[11] HŘIBOVÁ, M., *Konstrukční polymery II, podklady k přednáškám*, Zlín : UTB 2010

[12] Sigma-Aldrich: Nylon 11. [online]. [cit. 2013-05-06]. Dostupné z: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181153?lang=en®ion=CZ

[13] D-nylon: Nylon 11. UNIVERZITA REGENSBURG, Přírodovědecká fakulta. *D-nylon* [online]. [cit. 2012-12-1]. Dostupné z: http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Nylon-e.html

[14] STOKLASA; K. Makromolekulární Chemie II*; cyklus přednášek stejnojmenného předmětu*; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 20010-2011; Zlín

[15] Specifikace materiálu - NOMEX. ODETKA A.S. [online]. [cit. 2013-6-5]. Dostupné z: http://www.odetka.cz/net20/cz/specmat_nomex.aspx

[16] CLARK, Jim. *Polyamides: Kevlar*. [online]. [cit. 2013-6-5]. Dostupné z: http://www.chemguide.co.uk/organicprops/amides/polyamides.html#top

[17] HEYMAN MANUFACTURING GMBH. *Všeobecné vlastnosti materiálu PA6* [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.heyman.de/media/useruploads/files/de/documentation/eigenschappen_kunststoffen.pdf

[18] KOLEKTIV AUTORŮ: *Základy fyziky polymerů,* Praha: Macro, 1998

[19] ŠLJAPINTOCH, V. *Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers*. Munich: Hanser, 1984, 470 s. ISBN 3446136703.

[20] BOCO PARDUBICE MACHINES, s.r.o. *Výrobní linka na trubky* [online]. 2012 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.boco.cz/cs/produkty/technologicke-extruzni-linky-na-plasty/linky-na-vyrobu-trubek/vyrobni-linka-na-pvc-trubky-roury/

[21] ŠTĚPEK, Jiří, Jiří ZELINGER a Antonín KUTA. Technologie zpracování a vlastnosti *plastů*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, 637 s.

[22] *K plastovému dílu cesta dlouhá* [online]. 2013 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.designtech.cz/c/plm/k-plastovemu-dilu-cesta-dlouha.html

[23] *Využití textilních vláken PA* [online]. [cit. 2012-12-07]. Dostupné z: http://projekty.tauh.cz/projekt-sblizovani/pdf/obr-nekovu.pdf

[24] VEJRAŽKOVÁ, Ivana. *Plasty pro stavebnictví a architekturu – Polyamidy* [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12_11_PA.pdf

[25] DRIML, Bohumil. *Základní vlastnosti materiálů a jejich zkoušení* [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf

[26] HLUCHÝ, Miroslav a Jan KOLOUCH. *Strojírenská technologie 1*. 3., přeprac. vyd. Praha: Scientia, 2002, 266 s. ISBN 80-7183-262-6.

[27] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. *Polymer testing*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2007, xxxii, 674 s. ISBN 978-1-56990-410-7

[28] SCHÄTZ, Miroslav a Petr VONDRÁČEK. *Zkoušení polymerů.* 2., přepr. a dopl. vyd. Praha: VŠCHT, 1988, 276 s.

[29] HAMERNÍK, Jan. *Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení* [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://jhamernik.sweb.cz/vlastnosti.htm

[30] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů* . 2. vyd. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1984. 105 s

[31] ČSN EN ISO 2039-1. *Plasty – Stanovení tvrdosti – Část 1* : Metoda vtlačením kuličky. Praha : Český normalizační institut, 2003. 12 s.

[32] *Tvrdoměry firmy KB Prueftechnik* / SRN [online]. [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.tempos.cz/zkusebni-stroje/tvrdomery/tvrdomery-univerzalni

[33] LUDVÍK, Jan; BÍLEK, Karel; LUDVÍK, Štěpán. *Metrotest* [online]. [cit. 2013-03-22]. Zkoušky tvrdosti. Dostupné z WWW: <http://www.metrotest.cz/files/zkousky_tvrdosti.pdf>.

[34] MOLLIKOVÁ, Eva. ZKOUŠENÍ MATERIÁLŮ A VÝROBKŮ [online]. 2005 [cit. 2013-03-05]. *Zkouška tvrdosti podle Rockwella.* Dostupné z WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/zmv/zkouska%20tvrdosti%20podle%20rockwella.doc>.

[35] ČSN EN ISO 2039-2. *Plasty – Stanovení tvrdosti – Část 2 : Tvrdost dle Rockwella*. Praha: Český normalizační institut, 12 s.

[36] RYBNIKÁŘ, František a kolektiv. *Analýza a zkoušení plastických hmot* . 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. 420 s.

[37] IDŽÍNSKÁ, Z. *Skúška tvrdosti podľa Vickersa* [online]. 2006 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=531

[38] SCHATZ, Miroslav, VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů* . 1. vyd. Praha : SNTL-nakladatelství technické literatury, 1979. 26*4* s.

[39] MOLLIKOVÁ, Eva. ZKOUŠENÍ MATERIÁLŮ A VÝROBKŮ [online]. 2005 [cit. 2013-02-15]. Zkouška tvrdosti podle Vickerse. Dostupné z WWW: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/zmv/zkouska%20tvrdosti%20podle%20vickerse.doc>.

[40] FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ, VUT Brno. *Mikrotvrdost* [online].[cit. 2013-02-07].Dostupné z: http://imse.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/hmsm/Mikrotvrdost.pdf

[41] *Charakteristiky ionizujícího záření* [online]. 2011 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z:http://fbmi.sirdik.org/1-kapitola/13/131.html

[42] ULLMANN, Vojtěch. *Jaderná a radiační fyzika* [online]. 2011 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika6.htm

[43] Alfa částice. *In: Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A1%C5%99en%C3%AD_alfa

[44] BEISER, Arthur. *Úvod do moderní fyziky*. Vyd. 2. Praha: Academia, 1978, 628 s.

[45] HORÁK, Z. KRUPKA, F.: *Fyzika svazek 2*, Praha: STNL, 1976

[46] DANĚK, Michal. *Radiační síťování plastů.* Wiehl: BGS GmbH, 2012.

[47] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů.* 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 306 s.

[48] BGS SERVICE GMBH. *Radiation crosslinking* [online]. 2013 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.bgs.eu/strahlenvernetzung.html?&L=1

[49] DANĚK, Michal. *Radiační síťování – recept na zlepšení tribologických vlastností vstřikovaných polymerních dílů* [online]. 2012 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.svetplastu.eu/doc/SP_KVETEN_2010_PART13.pdf

[50] DROBNY, Jiri George. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Florida: CRC Press, c2003, 206 s. ISBN 1587161087.

[51] POLYBASE.COM. *POLYMAT free database* [online].[cit. 2013-04-07]. Dostupné z:http://polymatfree.polybase.com/default.aspx?tabid=418&query=1%7C1%7CProductID%7C1018305

[52] NK CHEMICAL. *Product - TAIC* [online]. 2013 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.nkchemical.co.jp/ver_03/english/product_e/taic_e.html

[53] ARBURG. *Hydraulické stroje řady ALLROUNDER* [online]. 2013 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/Mediathek/Prospekte/ARBURG_hydraulic_ALLROUNDERs_680480_cz.pdf

[54] ARBURG. *THERMOLIFT - Product information* [online]. 2012 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.arburg.com/fileadmin/redaktion/Mediathek/Prospekte/ARBURG_THERMOLIFT_522800_en_GB.pdf

[55] CMS INSTRUMENST, Switzerland. *Micro Indentation Tester* [online]. 2011 [cit. 2013-05-07]. Dostupné z: http://www.stinstruments.com/uploads/editor/brochures/CSM%20company.pdf

[56] ČSN EN ISO 6507-1, Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1, Praha : Český normalizační institut, 2006. 29 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA 6	polyamid 6
PA66	polyamid 66
PVC	polyvinylchlorid
PF	fenolformaldehydové hmoty
UF	močovinoformaldehydové hmoty
PA	polyamid
PC	polykarbonát
POM	polyoximetylén
PMMA	polymetylmetakrylát
PU	polyuretan
UP	polyesterová pryskyřice
ABS	akrylonitril-butadien-styren
PSU	polysulfon
PTFE	poly-tetra-fluor-etylen
PP	polypropylen
EP	epoxidové pryskyřice
α	součinitel teplotní roztažnosti [-]
T_g	teplota skelného přechodu u polymeru [°C]
T_m	teplota tání polymeru [°C]
PPS	polyfenyl sulfid
PEI	Polyetherimid
LCP	liquid crystal polymer
PA 6.10	polyamid 610
PA11	polyamid 11
HB	tvrdost vtlačením kuličky [N. mm^{-2}]

F_r	redukované zkušební zatížení [N]
h_r	redukovaná hloubka vtisku [mm]
D	průměr kuličky [mm]
h	hloubka vtisku [mm]
d	průměr okraje důlku [mm]
$d_{1,2}$	aritmetický průměr úhlopříček [mm]
l	délka delší úhlopříčky [mm]
HK	hodnota tvrdosti podle Knoopa [MPa]
c	rychlost elektromagnetického záření ve vakuu [$m.s^{-1}$]
λ	vlnová délka záření [m]
HV	tvrdost podle Vickerse [MPa]
T_g	teplota skelného přechodu[°C]
H_{IT}	vtisková tvrdost [MPa]
F_{max}	maximální zkušební zatížení [N]
Ap	průmět kontaktní plochy vnikacího tělesa ve vzdálenosti h_c od hrotu [mm^2]
h_c	hloubka kontaktu vnikacího tělesa se zkušebním tělesem [mm]
h_{max}	maximální hloubka vtisku při F_{max} [mm]
S	počáteční tuhost vypočtená dle metody Pharr a Oliver
ε	korekční faktor pro rozdílnou geometrii vnikacího tělesa [-]
E_{IT}	vtiskový modul [GPa]
ν_s	Poissonův poměr zkušebního tělesa [-]
ν_i	Poissonův poměr vnikacího tělesa [-]
E_i	redukovaný modul vtiskového kontaktu [MPa]
E_r	modul vnikacího tělesa [MPa]
C	kontaktní poddajnost

C_{IT}	vtiskové tečení [%]
h_1	hloubka vtisku v mm v čase t_1, kdy je dosaženo zkušebního zatížení[mm]
h_2	hloubka vtisku v mm v čase t_2, výdrže na konstantní úrovni zkušebního tělesa [mm]
η_{IT}	koeficient zpětné deformace [%]
W_{el}	pružná zpětná deformační práce vnikacího procesu [J]
W_{total}	celková deformační práce [J]
W_{pl}	deformační práce plastická [J]
h	hloubka penetrace vnikacího tělesa [nm]
F_n	zatěžující síla [mN]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vznik polymeru [2] 13
Obr. 2 Vývoj světové hmotnostní produkce oceli a polymerů [3] 14
Obr. 3 Vývoj světové objemové produkce oceli a polymerů [3] 15
Obr. 4 Rozdělení polymerů dle aplikace a jejich nemolekulární struktury [5]..... 16
Obr. 5. Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty [2]..... 17
Obr. 6. Nadmolekulární struktura polymerů [5]..... 18
Obr. 7. Amidová skupina 20
Obr. 8 Strukturní vzorec PA6..... 21
Obr. 9. Strukturní model PA6 [9]..... 22
Obr. 10. Příprava PA 66 [11]..... 23
Obr. 11. Vzorec PA11 [12] 24
Obr. 12. Strukturní vzorec PA 6.10 [13] 24
Obr. 13. Výroba Kevlaru [11]..... 25
Obr. 14. Chemická struktura Nomexu [11] 26
Obr. 15. Linka na vytlačování trubek [20] 32
Obr. 16. Detail vstřikovací formy a vstřikovací stroj [22] 33
Obr. 17. Příklady výrobků z PA [23]..... 34
Obr. 18. Využití PA pro kobercová vlákna[24]..... 35
Obr. 19. Rozdělení deformačních zkoušek..... 36
Obr. 20. Porovnání různých stupnic tvrdosti..... 39
Obr. 21. Princip metody vtláčení kuličky [29] 40
Obr. 22. Univerzální tvrdoměr [32]..... 41
Obr. 23. Schéma měření tvrdosti dle Rockwella [34] 44
Obr. 24. Schéma zařízení pro měření tvrdosti dle Rockwella [34]..... 45
Obr. 25. Označení tvrdosti dle Rockwella [26]..... 46
Obr. 26. Zkouška tvrdosti podle Vickerse – vyhodnocení vtisku[36]..... 48
Obr. 27. Schéma přístroje na měření tvrdosti podle Vickerse [39]..... 49
OObr. 28. Obecné schéma pro označení zkoušky tvrdosti dle Vickerse[26]..... 51
Obr. 29. Vliv orientace makromolekul na tvar vtisku, porovnání metody dle Knoopa a Vickerse [27]..... 53
Obr. 30. Podstata zkoušky tvrdosti dle Knoopa [40]..... 53

Obr. 31. Ionizující záření[41] 59
Obr. 32. Obecný zápis přeměny α[43] 61
Obr. 33. Příklady přeměny α (vlevo) a obecné schéma přeměny α (vpravo) [41] 61
Obr. 34. Izotopy vodíky[40] 62
Obr. 35. Obecné schéma přeměny β^-(vlevo), příklad přeměny β^-(vpravo) [41] 62
Obr. 36. Obecné schéma přeměny β^+ (vlevo), příklad přeměny β^+ (vpravo) [41] 63
Obr. 37. Obecné schéma přeměny γ [41] 64
Obr. 38. Schéma gama zařízení [46] 65
Obr. 39. Porovnání β záření (vlevo) a γ záření (vpravo) [46] 66
Obr. 40. Schopnost pronikání elektronů (β záření) a gama kvant záření [46] 67
Obr. 41. Schéma vzniku sítě různými reakcemi [47] 70
Obr. 42. Příklad využití PE [48] 73
Obr. 43. Porovnání neozářeného (nahoře) a ozářeného PVC(dole) [48] 73
Obr. 44. Ovlivnění tažnosti PVC ozařováním [46] 76
Obr. 45. Síťovací činidlo „TAIC®"-strukturní vzorec [52] 81
Obr. 46. Hlavní rozměry vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C [53] 82
Obr. 47. Fotografie vstřikovacího stroje 84
Obr. 48. Cirkulace vzduchu v sušící jednotce ARBURG Thermolift 100-2 [54] 85
Obr. 49. ARBURG Termolift 100-2, detail otevřeného zásobníku materiálu [54] 85
Obr. 50. Pohled do otevřené dělící roviny formy 86
Obr. 51. Sídlo firmy BGS v lokalitě Saal am Donau [48] 87
Obr. 52. Tvar vnikacího tělesa a vtisku 88
Obr. 53. Tvar a rozměry zkušebního tělesa 89
Obr. 54. Zkušební tělesa připravená k měření 89
Obr. 55. Zkušební zařízení 90
Obr. 56. Znázornění vtiskového tečení 93
Obr. 57. Elastická a plastická část práce vnikacího procesu 94
Obr. 58. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření 98
Obr. 59. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření 99
Obr. 60. Vtiskový modul u různých dávek ozáření 99
Obr. 61. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6 100
Obr. 62. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření, F_{max}=1N 102
Obr. 63. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření, F_{max}=1N 103

Obr. 64. Vtiskový modul u různých dávek ozáření, F_{max}=1N 103
Obr. 65. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6, F_{max}=1N 104
Obr. 66. Vtisková tvrdost u různých dávek ozáření, F_{max}=5N 106
Obr. 67. Tvrdost dle Vickerse u různých dávek ozáření, F_{max}=5N 106
Obr. 68. Vtiskový modul u různých dávek ozáření, F_{max}=1N 107
Obr. 69. Elastická a plastická složka deformace při různých dávkách ozáření PA6, $F_{max=}$5N 108
Obr. 70. Hodnoty creepu pro různá zatížení a dávky ozáření 109
Obr. 71. Vztah mezi zatěžující silou a hloubkou vtisku (0 kGy, 30kGy) 110
Obr. 72. Změna hloubky vtisku v průběhu zkoušky (0 kGy, 30kGy) 110
Obr. 73. Vtisková tvrdost při různém zatížení 111
Obr. 74. Tvrdost dle Vickerse pro různá zatížení 112
Obr. 75. Vtiskový modul pro různá zatížení 112
Obr. 76. Porovnání W_{pl} pro jednotlivá zatížení 113
Obr. 77. Porovnání W_{el} pro jednotlivá zkušební zatížení 114
Obr. 78. Porovnání η_{IT} pro jednotlivá zkušební zatížení 114

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Porovnání vlastností různých druhů polymerů[18] 29
Tab. 2 Vliv struktury na vlastnosti polyamidů [19] 30
Tab. 3 Porovnání vybraných vlastností některých polyamidů 30
Tab. 4 Průměr kuličky, doba působení a velikost zatížení 43
Tab. 5 Zatížení a průměr kuličky pro měření tvrdosti dle Rockwella 47
Tab. 6 Dělení metody měření tvrdosti dle Vickerse [33] 50
Tab. 7. Vlnová délka a frekvence vybraných druhů elektromagnetického záření 59
Tab. 8. Výběr síťovatelných polymerů [46] 74
Tab. 9. Příklady aplikací [50] 75
Tab. 10. Specifikace materiálu [51] 80
Tab. 11. Vlastnosti„TAIC® [52] 81
Tab. 12. Parametry vstřikovacího stroje [53] 83
Tab. 13. Parametry vstřikování vzorků 86
Tab. 14. Korekční faktor pro rozdílnou geometrii 91
Tab. 15. Příklad získaných dat 95
Tab. 16. Vybrané výsledky pro zatížení 0,5N 97
Tab. 17. Vybrané výsledky pro zatížení 1N 101
Tab. 18. Vybrané výsledky pro zatížení 5N 105

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA PI: CD obsahující diplomovou práci a výsledky