

Vliv ozařování na vlastnosti polyamidů

Bc. Martin Příklad

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

ABSTRAKT

Cílem práce bylo porovnání mechanických a termomechanických vlastností polyamidů neozářených s polyamidy ozářenými dávkou 100 kGy. Při porovnání bylo použito těchto typů polyamidů: FRIANYL B 63 VN (neplněný), FRIANYL B 63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem) a FRIANYL A 63 VN (neplněný), FRIANYL A 63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem).

Klíčová slova: polyamid, plněný, ozářený, mechanické a termomechanické vlastnosti

ABSTRACT

The purpose of this work was comparing mechanical and thermomechanical properties of polyamids non-irradiated with polyamids irradiated by ration 100 kGy. While comparing was to use (used) these type sof polyamids: : FRIANYL B 63 VN (non-stuffed), FRIANYL B 63 VN GV 30 (stuffed by 30% glass fibre) and FRIANYL A 63 VN (non-stuffed), FRIANYL A 63 VN GV 30 (stuffed by 30% glass fibre).

Keywords: polyamid, stuffed, irradiated, mechanical and thermomechanical properties

Poděkování patří panu doc.Ing. Miroslavu Maňasovi,Csc. za odbornou konzultaci k dané problematice. Dále bych poděkoval doc. Ing. Jířímu Maláčovi,Csc., Ing. Petru Slobodiano-
vi, Ph.D., Ing. Milanovi Žaludkovi, Ph.D. za pomoc při jednotlivých měřeních. Mé podě-
kování si zaslouží také firma BGS, která byla nápomocna při ozařování vzorků.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POPIS MATERIÁLU	11
1.1 CHARAKTERISTIKA POLYAMIDU	11
1.1.1 Výroba polyamidu	11
1.1.2 Rozdělení polyamidů.....	12
1.1.2.1 Polyamidy na bázi ω -aminokyselin a jejich laktonů.....	12
1.1.2.2 Polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů.....	12
1.1.3 Vlastnosti polyamidu.....	13
1.1.4 Atmosferické stárnutí polyamidu	16
1.1.4.1 Změny vzhledu.....	16
1.1.4.2 Změny chemických vlastností.....	17
1.1.4.3 Změny elektrických vlastností	17
1.1.5 Odolnost polyamidů proti působení chemikálií	17
1.1.5.1 Vliv vody	17
1.1.5.2 Vliv anorganických solí a jejich vodných roztoků.....	18
1.1.5.3 Vliv kyselin.....	18
1.1.5.4 Vliv zásad	19
1.1.6 Vliv ionizujícího záření na polyamidy	19
1.2 KRYSTALIZACE POLYMERŮ	19
1.2.1 Mechanismus nukleace	20
1.2.2 Primární krystalizace.....	20
1.2.3 Sekundární krystalizace.....	21
1.3 PLASTY VYZTUŽENÉ KRÁTKÝMI VLÁKNY	21
Vliv ozáření na přilnavost matrice k vláknům	21
Přenos napětí na krátká vlákna	22
1.4 ZPRACOVÁNÍ POLYAMIDU	25
1.4.1 Vstřikování.....	25
1.4.2 Vytlačování	25
1.4.3 Nanášení na kovy	26
1.4.4 Rotační tváření a opracování.....	26
1.5 VYUŽITÍ POLYAMIDU	26
2 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ.....	28
2.1 BETA ZÁŘENÍ.....	28
2.2 POUŽITÍ URYCHLENÝCH ELEKTRONŮ	33
2.2.1 Měrné jednotky používané u ionizačního záření.....	33

2.3	ROZDÍLY MEZI POUŽITÍM BETA A GAMA ZÁŘENÍ	34
2.4	REAKCE V MATERIÁLU	36
2.4.1	Radikálová polymerizace	36
2.4.1.1	Iniciace	36
2.4.1.2	Propagace	37
2.4.1.3	Terminace	38
2.4.2	Ionizace a excitace při působení ionizačního záření	38
2.4.3	Síťování a degradace (štěpení)	39
2.4.3.1	Síťování	39
2.4.3.2	Síťování peroxidy	39
2.4.3.3	Síťování pomocí silanů	40
2.4.3.4	Síťování ionizačním zářením	41
2.4.4	Rozpad řetězce zářením	42
2.5	PŘÍPADY VYUŽITÍ IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ	43
2.6	ZLEPŠENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERU V DŮSLEDKU OZÁŘENÍ	43
3	ZKOUŠENÍ MATERIÁLU	45
3.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	45
3.1.1	Zkušební tělesa	46
3.1.2	Pracovní diagram tahové zkoušky	48
	Výpočet modulu pružnosti pouze v přímkovém úseku	53
	Mez úměrnosti:	53
3.2	OHYBOVÁ ZKOUŠKA	54
3.2.1	Parametry zkoušky	55
3.2.2	Zkušební tělesa	56
3.2.3	Postup zkoušení materiálu	57
3.3	ZKOUŠKA HOUŽEVNATOSTI	58
3.3.1	Rázová zkouška	59
3.3.2	Rázová a vrubová houževnatost	61
3.3.3	Zkušební vzorky pro rázovou a vrubovou houževnatost	61
3.3.4	Rázová a vrubová houževnatost metodou Charpy	62
3.3.5	Metoda Izod	63
3.3.6	Metoda Dynastat	64
3.3.7	Tvorba lomu	64
3.4	TEPELNÁ ODOLNOST (TMA)	65
3.4.1	Tepelná odolnost podle Vicata	65
3.4.2	Tepelná odolnost podle Martense	66
3.4.3	Tepelná odolnost dle ISO / R 75	66
3.4.4	Stanovení bezpečnosti proti ohni	66
3.5	DYNAMICKÁ ZKOUŠKA PRO STANOVENÍ DYNAMICKÝCH VELIČIN (DMA)	67
3.5.1	Stanovení veličin E^* , E' , E'' a $\tan \delta$	67
3.6	DIFERENČNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC)	68
II	PRAKTICKÁ ČÁST	70
4	POPIS PŘÍPRAVY A MĚŘENÍ VZORKŮ	71

4.1	VLASTNOSTI POUŽITÝCH DRUHŮ MATERIÁLU	71
4.1.1	FRIANYL B63 VN (polyamid 6).....	71
4.1.2	FRIANYL B63 WGV30 (polyamid 6+30%SV).....	71
4.1.3	FRIANYL A63 VN (polyamid 66)	72
4.1.4	FRIANYL A63 WGV30 (polyamid 66+30%SV).....	72
4.2	ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLU	73
4.3	OZÁŘENÍ A GELOVÁ ZKOUŠKA MATERIÁLU.....	75
4.3.1	Ozáření daných vzorků.....	75
4.3.2	Gelová analýza stupně sesíťování	75
4.4	VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ	76
4.5	TAHOVÁ ZKOUŠKA	78
4.5.1	Vlastní tahová zkouška	79
4.6	OHYBOVÁ ZKOUŠKA.....	85
4.6.1	Vlastní ohybová zkouška	85
4.7	MĚŘENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI	92
	Zkušební zařízení	92
4.7.1	Vlastní zkouška dle Charpyho.....	93
4.8	DSC - DIFERENCIÁLNÍ REGISTRAČNÍ KALORIMETR.....	104
4.9	DMA - DYNAMICKOMECHANICKÁ ANALÝZA	107
4.9.1	Vlastní měření dynamických vlastností.....	108
4.10	TMA – TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA.....	122
4.10.1	Vlastní měření dynamických vlastností.....	123
4.11	STANOVENÍ HOŘLAVOSTI MATERIÁLŮ POUŽITÝCH V INTERIÉRU VOZIDLA	126
ZÁVĚR		129
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		132
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		134
SEZNAM OBRÁZKŮ		137
SEZNAM TABULEK.....		140
SEZNAM PŘÍLOH.....		141

ÚVOD

Plasty tvoří samostatnou kapitolu, vyznačující se zcela specifickými vlastnostmi. Podle svého složení podléhají v různé míře znehodnocení, přičemž jejich odolnost proti působení vnějšího prostředí závisí na chemickém složení polymeru, na jeho struktuře, na množství a složení plniv, příměsí a nečistot. Dále závisí na podmínkách a způsobu zpracování, na chemickém složení prostředí a na podmínkách jeho působení. Odolnost proti znehodnocování vlivem vnějšího prostředí je jednou z nejdůležitějších vlastností polymerních materiálů, jež podstatně ovlivňuje životnost výrobků z nich zhotovených.

Polymerní materiály mají celou řadu výhod, jako je náhrada jiných materiálů, ekonomická náhrada drahých materiálů, snadné zpracování na finální tvar, malá měrná hmotnost, dobré izolační vlastnosti, odolnost proti korozi, velká variabilita vlastností.

V dnešní době je stále více používáno polymerních materiálů. Hlavním důvodem je ekonomicko - technologický aspekt použití těchto materiálů, u nichž je cílem, aby výrobek nebo materiál, splnil co možná nelépe kladené nároky. Mezi produkty téhož druhu si musí zachovat svou kvalitu a hlavně cenovou konkurenceschopnost.[1]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POPIS MATERIÁLU

Polyamidy jsou semikrystalické termoplasty s krystalickým podílem 20 až 40 %. Polyamidy jsou makromolekulární látky obsahující v řetězci amidové skupiny skupinu –CONH–.

1.1 Charakteristika polyamidu

Polyamidy patří mezi tzv. konstrukční plasty, používané k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením i při dlouhodobém zatížení a použitelností v širokém rozsahu teplot.

Dnes je využívána řada základních druhů polyamidů, které se liší sice svým chemickým složením a způsobem výroby, ale podobají se základními vlastnostmi. Označují se čísly, charakterizující počet atomů uhlíku výchozích sloučenin.[4]

1.1.1 Výroba polyamidu

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. Tím vzniká široký sortiment plastů určený pro nejrozličnější aplikace: ložiska, ozubená kola, ochranné přilby a různé jiné technické součásti. Výjimečné postavení zaujímá druh polyamidu, který vzhledem k prostorovému uspořádání makromolekul nevytváří krystalickou strukturu, ale amorfní, i v silných vrstvách zcela transparentní hmotu. Vyniká proti ostatním polyamidům nízkým smrštěním (0,4 – 0,6%), a tudíž i užšími tolerancemi výstřiků.

Vedle základních druhů (homopolyamidů) se pro speciální aplikace dodávají i kopolyamidy, vznikající současnou polykondenzací dvou, nebo tří základních druhů.[4]

1.1.2 Rozdělení polyamidů

Podle výrobního způsobu je možno polyamidy dělit do těchto skupin:

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

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

1.1.2.1 Polyamidy na bázi ω -aminokyselin a jejich laktonů

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

- **Polymerace 6-kaprolaktamu (PA 6)**

Výroba 6-polykaprolaktamu se provádí podle staršího způsobu tlakovou diskontinuální polymerací, nověji takovým i beztlakovým kontinuálním způsobem.

Při beztlakové kontinuální polymeraci se dávkuje roztavený kaprolaktam (nebo vhodný roztok kaprolaktamu) spolu s iniciátorem polymerace (vhodný roztok kyseliny 6-aminokapronové) do polymeračních trubkových reaktorů, které se vyhřívají topným médiem nebo vzduchem na teplotu 20 až 250 °C. Polymerace trvá 15 až 20 hodin. Během této doby tavenina postupně polymerujícího kaprolaktamu klesá ke dnu reaktoru a v zúžené části reaktoru je zubovým čerpadlem vytlačována v podobě pásy do chladicí lázně, kde se chladí a potom granuluje.[18]

1.1.2.2 Polyamidy na bázi dikarboxylových kyselin a diaminů

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

- **Polykondenzace hexamethyldiaminu a kyseliny adipové (PA 6,6)**

Polyamidy tohoto typu se vyrábějí zahříváním vodného roztoku složek v autoklávu za teplot 260 až 280 °C. Výchozí surovinou je asi 60%ní vodný roztok tzv. AH-soli (podstatě je

to ekvimolární směs hexamethyldiaminu a kyseliny adipové). Polykondenzace se provádí v dusíkové atmosféře za zvýšeného tlaku a teploty. Po dosažení tlaku 1,5 až 1,6 MPa se konečné fázi polykondenzace probíhající ve vakuu oddestilují zbytky vody.

Po skončení polykondenzace se tavenina z autoklávu vytlačí přetlakem dusíku v podobě pásky, která se po ochlazení na granulacním zařízení seká na malé granule, pere, suší a zpracovává na vlákna nebo plastikářskými způsoby na různé výrobky.

- **Vícesložkové a modifikované polyamidy**

Vlastnosti polyamidových hmot lze v určitém rozmezí měnit použitím různých výchozích polyamidotvorných surovin, přičemž vlastnosti konečných polyamidových hmot závisí jak na druhu surovin, tak na vzájemném poměru složek.

Působením formaldehydu a alkoholu na polyamid vznikají modifikované polyamidy, které mají část atomů vodíku skupin $-CONH$ nahrazenu alkoxyalkylovými skupinami, nejčastěji alkoxymethylovými.[1]

1.1.3 Vlastnosti polyamidu

Polyamidy jsou typické semikrystalické plasty, v přírodním stavu jsou mléčné, houževnaté, s dobrými kluznými vlastnostmi a odolné opotřebení. Na rozdíl od jiných termoplastických hmot mají velmi ostrý bod tání.

Bod tání různých druhů polyamidů:

PA 4	296°C
PA 6	215 až 220°C
PA 6,6	255 až 260°C
PA 6,10	209°C
PA 11	185°C

Standardní polyamidy (polymerační stupeň asi 150 až 300) tvoří málo viskózní taveninu, kdežto vysokomolekulární polyamidy (polymerační stupeň 500 až 600) se vyznačují až desetinásobnou viskozitou taveniny než standardní polyamid (při teplotě 250°C). To samozřejmě ještě rozšiřuje možnosti využití těchto vysokomolekulárních polyamidů, zejména pro technologii vytlačování (výroba trubek) a vyfukování (výroba lahví apod.).

Vysokomolekulární polyamid má také širší obsah bodu měknutí než standardní polyamidy.

Všechny polyamidy jsou citlivé na styk vzdušného kyslíku s taveninou polyamidu. Proto musí být k oxidační degradaci dostatečně stabilizovány.

Polyamidy typů 6; 6,6; 6,10; 6,12; 11 a 12 jsou v tuhém stavu částečně krystalické. Střední velikost krystalů leží pod úrovní vlnové délky krystalitů, což ovlivňuje vzhled výrobku v tlustší vrstvě.

Mechanismus krystalizace všech komerčně vyráběných je stejný a stupeň krystalizace ovlivňuje většinu užitkových vlastností výrobku včetně rozměrové stability. Zvláštním typem jsou tzv. nukleované polyamidy vyznačující se velkou krystalizační rychlostí a umožňují velmi krátké výrobní cykly. Smrštění těchto typů je nižší a rozměrová stabilita výstřiku vyšší.

Většina aplikací vyžaduje vysokou tuhost, tvrdost, odolnost opotřebení i stárnutí, což jsou vlastnosti podmíněné vysokým stupněm krystaliniky. V některých případech se vyznačuje větší pružnost, rázová houževnatost a vysoký mechanický útlum. V tomto případě lze volbou technologických parametrů docílit nižšího stupně krystaliniky. Zda tento relativně nestabilní stav zůstane zachován a nedojde k dodatečné krystalizaci, spojené s dodatečným smrštěním, závisí na podmínkách provozního zatížení.

Polyamidy mají malý koeficient tření (velkou kluznost) a výbornou odolnost proti oděru.

Polyamidy se nerozpouštějí v běžných rozpouštědlech (uhlovodících, vyšších organických kyselinách, ketonech, esterech alkoholech).

Charakteristickou vlastností polyamidů, ovlivňující rozměrovou stabilitu výstřiku v negativním smyslu je jejich navlhavost. Sklonem k sorpci vody se jednotlivé druhy polyamidů značně liší. Proto pro výrobu rozměrově přesných výrobků je nutno dát přednost méně navlhavým druhům (PA11, PA12) před levnějšími, ale více navlhavými druhy (PA6, PA66). Obsah vody v polyamidu ovlivňuje ovšem i ostatní užitkové vlastnosti.

Nepříznivě působí na vlastnosti výstřiků rovněž přítomnost nízkomolekulárních podílů (monomeru, oligomerů), které jsou obsaženy v méně kvalitní surovině nebo vznikají při zpracování depolymerací špatně stabilizovaného nebo nešetrně vstříkovaného granulátu.

Přítomnost nízkomolekulárních sloučenin zvětšuje rozptyl smrštění polyamidů, proto by měl zpracovatel jeho obsah pravidelně kontrolovat.

Polyamidy vyráběné z ω -aminokyselin nebo jejich laktonů mají tu přednost, že je lze připravovat za specifických reakčních podmínek s různou relativní molekulovou hmotností a různou viskozitou taveniny. Těchto polymerů se pak využívá nejen ke vstřikování, ale i k vytlačování nebo vyfukování.

Polyamidy vyššího číselného označení (nad PA 6) se vyznačují velkou pevností a odolností proti oděru. Se stoupajícím typovým číslem vzrůstá i ohebnost a klesá stupeň krystalinity, bod tání a nasákavost. Mezi technicky nejzajímavější pro svou malou navlhavost, dobrou rozměrovou stálost i fyzikálně mechanické vlastnosti patří PA 6,10 a PA 6,6.

U vícesložkových polyamidů jejich vlastnosti značně ovlivňuje zavedení dalšího monomeru do makromolekuly polyamidu. Snižuje se tak jejich bod tání i další vlastnosti, jako je rozpustnost, tažnost tvrdost, apod. Používá se jich na výrobu fólií a nátěrových hmot a pro svou dobrou rozpustnost se zpracovávají také plastikářskými technologiemi.

U polyamidů s aromatickým jádrem v řetězci ovlivňuje aromatické jádro některé vlastnosti: zvyšuje tuhost řetězců, elastický modul a bod tání, snižuje absorpci vlhkosti i rozpustnost.

Barvitelnost PA je dobrá v různých odstínech. U typů s přísadami a plnivými jsou možnosti barev omezené. Výrobky jsou neprůhledné, v tenkých stěnách průsvitné.

Vedle obvyklých plniv (grafitu, křída, MoS_2) mají nyní zvláštní význam polyamidy ztužené skelnými vlákny s obsahem 25 až 40 % skelných vláken tloušťky $10\mu\text{m}$. Přídavek skelných vláken zlepšuje mechanickou pevnost ztužených polyamidů, zvyšuje jejich odolnost za tepla, zlepšuje rozměrovou stálost a zmírňuje smršťování výstřiku. Elektrické vlastnosti a stálost zůstávají zachovány.

Původně se na výrobu ztuženého polyamidu používalo spíše dlouhých vláken skleněných plniv s vlákny dlouhými několik milimetrů. Dnes se dává přednost krátkovlákným typům skleněné výztuže (délka vláken 0,2 až 0,4 mm) pro jejich lepší vlastnosti a zpracovatelnost. Hlavními typy polyamidů ztužených sklem jsou PA6, PA 6,6, PA 6,10, PA 11 a PA 12.[19]

Zajímavé jsou i polymerní směsi na bázi polyamidů modifikovaných polyolefiny (resp kopolymery olefinů). Zlepšují rázovou houževnatost nebo dodávají produktům i speciální permeační vlastnosti.[18]

1.1.4 Atmosferické stárnutí polyamidu

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 kyselých reagujících plynných nečistot 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 pomocí 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.[19]

1.1.4.1 Změny vzhledu

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 slu-

nečného záření nebo umělým zdrojem záření UV. Při ozařování v inertní atmosféře je zbarvení intenzivnější než při ozařování na vzduchu nebo v kyslíku.

1.1.4.2 Změny chemických vlastností

Polyamid uchovávaný nebo používaný za nepřístupu světla při normální teplotě nemění své mechanické vlastnosti po dlouhou dobu. Avšak i za těchto podmínek mohou nastat změny mechanických vlastností způsobené rekrystalizací polymeru.

Vlivem slunečního záření se rychle zhoršují mechanické vlastnosti materiálu, zejména tažnost. Daný jev je zvláště patrný u tenkých fólií. Při větších tloušťkách jsou změny mechanických vlastností polyamidu pozvolnější.

1.1.4.3 Změny elektrických vlastností

Při povětrnostním stárnutí polyamidu dochází k výrazným změnám jeho elektrických vlastností. Klesá hodnota vnitřního izolačního odporu, vzrůstá ztrátový činitel $\tan \delta$, kdežto relativní permitivita se v průběhu stárnutí mění jen nevýrazně.

1.1.5 Odolnost polyamidů proti působení chemikálií

Nejslabším článkem polyamidového řetězce je vazba CO-NH. Většina destrukčních reakcí, vyvolaných působením chemických činidel, je také provázena jejich štěpením. Zvláště snadno podléhá peptidová vazba hydrolytickému štěpení v přítomnosti kyselin a alkálií.

1.1.5.1 Vliv vody

Přítomnost vazby –CO-NH– způsobuje, že polyamidy absorbují určité množství vody, a to v závislosti na svém složení. S rostoucím počtem skupin –CH₂– v polymeru se množství absorbované vody zmenšuje.

Voda vnikající do polyamidu uvolňuje mezimolekulové síly mezi polymerními řetězci, a tím usnadňuje pohyb těch segmentů řetězce, které nejsou zapojeny v krystalitech. Výsledkem tohoto pochodu je částečné změkčení polyamidu a usnadnění sekundární krystalizace. Současně se sorpcí vody dochází k rozměrovým změnám polyamidu v důsledku bobtnání. Jejich velikost je závislá na druhu polymeru a na stupni krystaliniky.

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.[19]

1.1.5.2 Vliv anorganických solí a jejich vodných roztoků

Při působení vodných roztoků anorganických solí na polyamidy, dochází současně s difúzí vody i k difúzi iontů. Poměr obou složek v polymeru je jiný než v roztoku, neboť voda difunduje do polyamidu podstatně rychleji než rozpuštěné soli nebo jejich ionty.

Některé soli a jejich vodné roztoky vyvolávají u polyamidu korozi za napětí. Jako účinné se ukazují zejména chloridy, dusičnany a thiokyanidy, neúčinné jsou octany a sírany. Zvláště účinný je roztok síranu zinečnatého o koncentraci 20 % až 80 %. Přítomnost vlhkosti v polyamidu snižuje jeho odolnost proti korozi za napětí účinkem roztoků solí.

1.1.5.3 Vliv kyselin

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.

Kinetika heterogenní hydrolýzy polyamidů je určována rychlostí difúze hydrolytického činidla do hmoty. Blíží-li se hodnota koeficientu difúze hydrolytického činidla nekonečnu, směřuje koeficient zpoždění k nule. V takovémto případě probíhá difúze mnohem rychleji než hydrolytická reakce a kinetika procesu je dána kinetikou chemické reakce. V opačném případě, kdy rychlost difúze je daleko menší než rychlost reakce, je kinetika hydrolytického procesu dána rychlostí difúze. V krajním případě, když je difúzní koeficient blízký nule, proběhne reakce jen v povrchové vrstvě. Z velikosti difúzního koeficientu hydrolytického činidla lze předem alespoň kvalitativně usuzovat na průběh heterogenní hydrolýzy polyamidů. Na rychlost a průběh hydrolýzy polyamidu při působení kyselin má vliv počet skupin $-CH_2-$ v polymerním řetězci.

Rychlost difúze, a tím i rychlost heterogenní hydrolyzy polyamidů, je závislá na složení, koncentraci a teplotě prostředí, na stupni krystaliniky. Současně s postupující hydrolyzou polyamidu dochází ke změně mechanických vlastností. V počátcích hydrolyzy vzrůstá mez pružnosti, mez pevnosti v tahu i tažnost. Zvýšení pevnosti v tahu je způsobeno zvětšením krystaliniky amorfního polyamidu působením vody.

1.1.5.4 Vliv zásad

Polyamidy jsou proti působení zásad poměrně odolné. Vyvolávají štěpení amidové vazby, podobně jako kyseliny, zejména při vyšších teplotách a koncentracích. Ovšem rychlost jejich difúze, a tím i rychlost hydrolyzy je velmi malá.[19]

1.1.6 Vliv ionizujícího záření na polyamidy

Polyamidy podléhají působení ionizujícího záření síťování. U polyamidu 66 bylo zjištěno, že s rostoucí dávkou záření dochází ke snižování krystaliniky. Toto snižování krystaliniky je způsobeno růstem hustoty síťových vazeb. Růst síťové hustoty není vždy úměrný dávce záření, neboť současně se síťováním dochází i k degradaci, zejména při ozařování polyamidu v přítomnosti kyslíku. Při působení ionizačního záření se z polyamidu odštěpují plynné produkty. S rostoucí dávkou záření se u polyamidů zvyšuje modul pružnosti, klesá tažnost a rázová houževnatost. Pevnost v tahu se nejprve zvyšuje a při větších dávkách opět klesá.

1.2 Krystalizace polymerů

Krystalizace může nastat pouze u semikrystalických termoplastů a její vznik je podnícen chemickou stavbou makromolekulárního řetězce. Makromolekuly se k sobě těsně přikládají a skládají se do tvaru lamel. Lamely jsou základním krystalickým útvarem a mohou vytvářet složitější útvary, tzv. sferolity. Oblasti mezi krystalickými útvary jsou amorfni.

Polymery, jejichž řetězce se vyznačují pravidelným uspořádáním základních stavebních prvků, jsou schopny krystalizovat. Polymery krystalizují v teplotním rozmezí počínajícím nad teplotou T_g a končícím blízko pod T_m . Rychlost krystalizace je závislá na teplotě. Leželi-li teplota krystalizace v oblasti blízké teplotě tání, je rychlost krystalizace velmi malá. Sni-

žijeme-li teplotu krystalizace, rychlost krystalizace se zvětšuje, až dosáhne maxima. U krystalizačních teplot blízkých se T_g se rychlost krystalizace opět rychle zmenšuje. Krystalizaci dělíme na tzv. primární krystalizaci a sekundární krystalizaci. Krystalizační proces se skládá v podstatě ze dvou dějů: 1. tvorby krystalizačních zárodků –*nukleace*, 2. z jejich dalšího růstu.[18]

1.2.1 Mechanismus nukleace

Nukleace krystalujících polymerů se vysvětluje klasickou nukleární teorií. V tavenině při teplotách nad T_m v důsledku kolísání teploty je rovnovážné rozdělení sdružených úseků řetězce, jejichž počet se exponenciálně zmenšuje s rostoucí velikostí těchto útvarů – embryí. Jestliže se tavenina ochladí na teplotu ležící pod T_m , zvětší se rovnovážné množství embryí. Pro každou teplotu krystalizace existuje kritická velikost zárodků, při níž nedochází k rozpadání embryí, ale k jejich dalšímu nevratnému růstu. Při dostatečně vysoké teplotě tavení mohou být zárodky zcela roztaveny, takže se v nukleárním procesu neuplatní.

1.2.2 Primární krystalizace

Průběh primární krystalizace může být určován nukleací buď z předurčených (heterogenních) zárodků, nebo nukleací homogenní, po níž následuje růst buď ve formě válců konstantního průřezu, nebo vrstev o konstantní tloušťce, nebo koulí, přičemž ve všech případech probíhá růst lineárně s časem. Izotermní krystalický proces se řídí rovnicí

$$\Theta = e^{-Kt^n},$$

kde Θ je zlomek nezkrytalizované fáze v době krystalizace t ,

K – konstanta charakteristická pro mechanismus nukleace a růstu,

n – konstanta, jejíž hodnota může být 1,2,3 nebo 4 podle typu nukleace a růstu.

Poněvadž při krystalizaci polymerů nevzniká ideální krystalická struktura, provádí se analýza průběhu primární krystalizace obvykle tímto způsobem: krystalizační proces je chápán jako fázová změna, jejíž výsledkem je krystalická struktura charakterizovaná hustotou na konci primární krystalizace.

Celková rychlost primární krystalizace se často charakterizuje hodnotou poločasu, která představuje dobu, za niž proběhne polovina krystalizační změny. Během primární krystalizace vznikají a rostou organizované morfologické útvary nazývané sférolity. Sférolity představují útvary složené z typicky orientovaných krystalů a přidružené amorfní fáze.[18]

1.2.3 Sekundární krystalizace

Protože výsledkem primární krystalizace je nedokonalá krystalická struktura, můžeme při prodloužení krystalizační doby pozorovat další pomalý růst krystalinity s časem. Sekundární krystalizace má velký praktický význam, poněvadž představuje další, obvykle nežádoucí rozměrové změny i změny fyzikálních vlastností. Průběh a rozsah sekundární krystalizace může být ovlivněn tepelnou historií. Podrobná analýza průběhu sekundární krystalizace ukázala, že jde o dva souběžně probíhající procesy, tj. další krystalizaci a reorganizaci zbylé amorfní fáze.

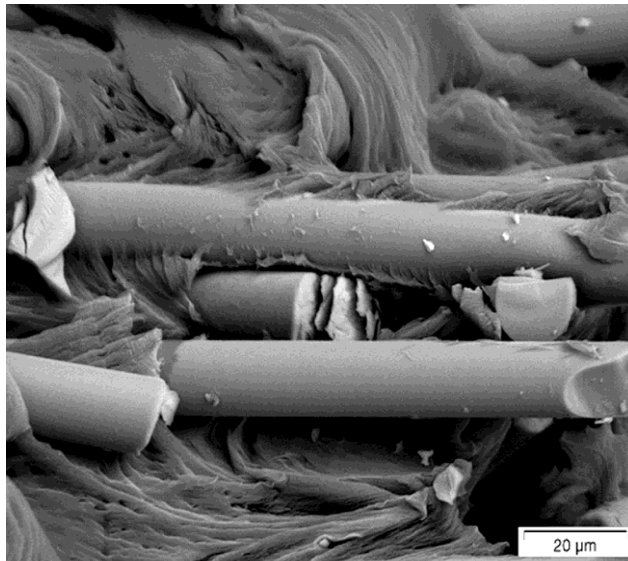
1.3 Plasty vyztužené krátkými vlákny

Vliv ozáření na přilnavost matrice k vláknům

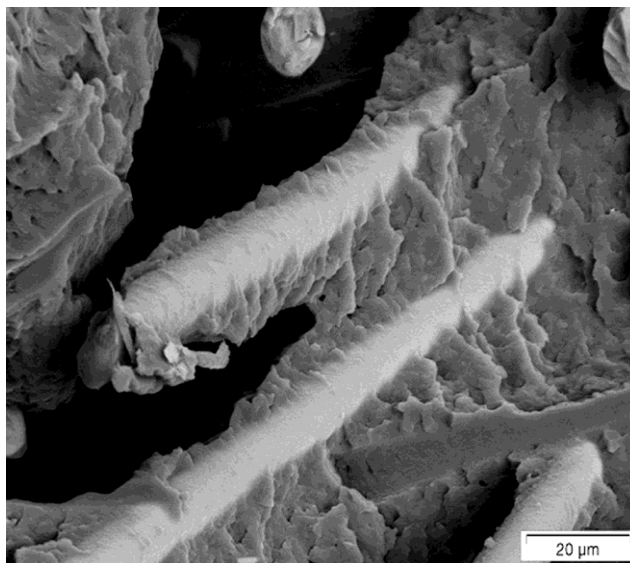
Vlastnosti kompozitu plněného částicovým plnivem závisí na fyzikálních vlastnostech složek (matrice, plnivo). Soudržnost matrice s plnivem má velký vliv pro výsledný přenos napětí na výztuž a tedy výsledné mechanické vlastnosti.

Pomocí technologie ozařování beta nebo gama zářením se dosahuje pro různé materiály tzv. navázání struktury matrice k výztuži (Obr. 1).

Obr. 1 a. Struktura neozářeného materiálu [13]



Obr. 1 b. Struktura ozářeného materiálu [13]

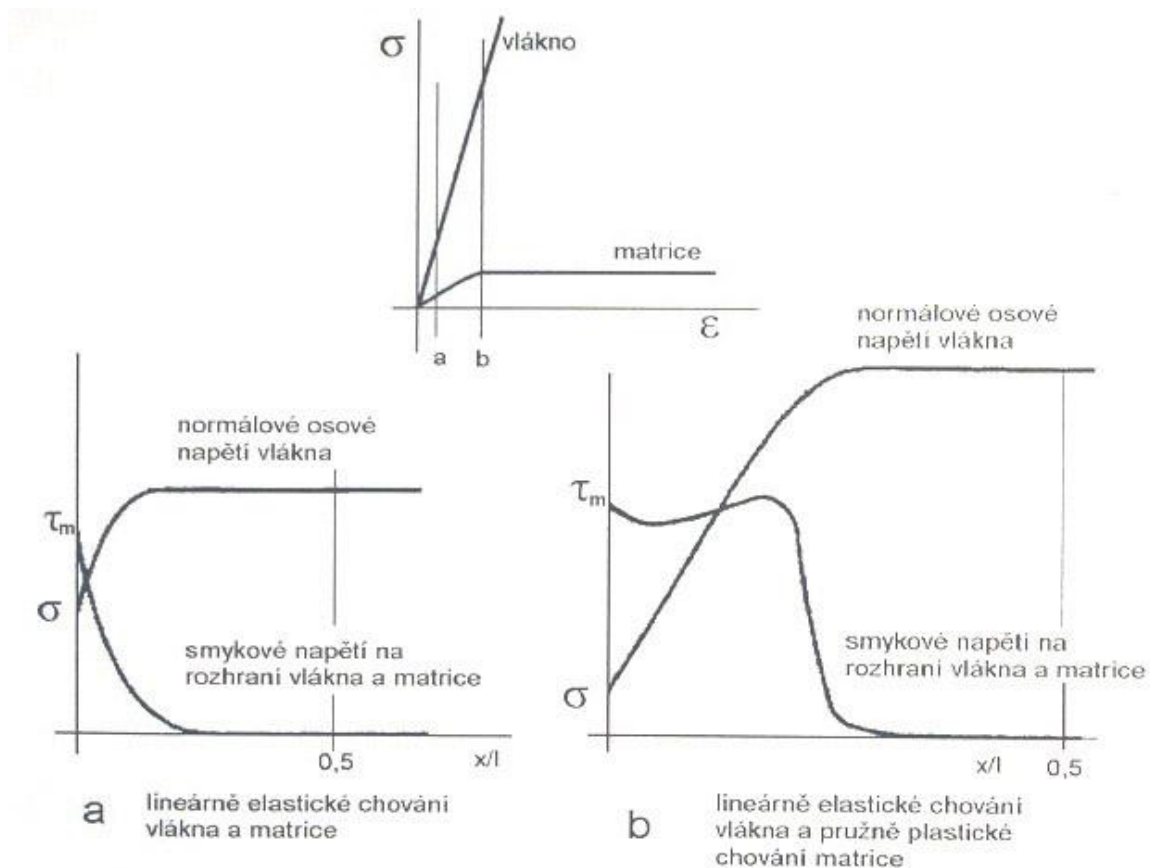


Hodnocení struktury kompozitu se obvykle provádí na lomové ploše při tahové zkoušce. Provádí se REM RE-Detektorem pod daným zvětšením. Zobrazovaná struktura (Obr. 1) je pro materiál plněný skleněnými krátkými vlákny PA6 GF30. Ozářená struktura je ozářená dávkou 100kGy. [10]

Přenos napětí na krátká vlákna

Při zatížení krátkovláknového kompozitu nepůsobí zatížení přímo na vlákna, ale přenáší se z matrice do vláken smykovým napětím, působícím na povrchu vlákna. Na obr. 2 je zná-

zorněn charakter průběhu normálového osového napětí v délce vlákna současně s průběhem smykového napětí matrice na povrchu vlákna. Průběh (a) odpovídá lineárně – elastickému chování matrice na povrchu vlákna. Průběh (b) je určen za předpokladu pružně – plastického chování matrice a odpovídá tak stavu porušení, kdy napětí ve vlákne se blíží mezi pevnosti vlákna. [5]



Obr. 2. Rozložení napětí ve vlákně [5]

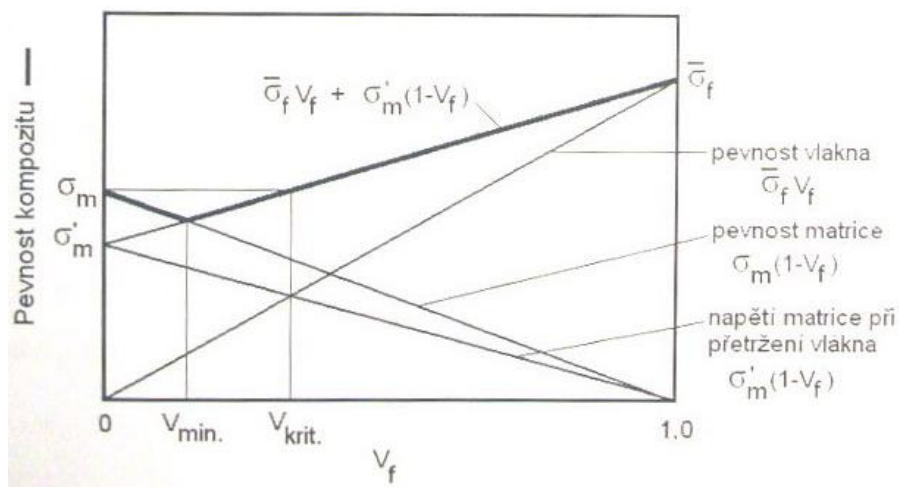
Krátkovláknové výztuže v kompozitech dosahují téměř stejné pevnosti jako při použití vláken dlouhých avšak za předpokladu, že délka vlákna dosáhne délky l_t . Přenosová délka je taková, při které se dosáhne při daném zatížení maximálního tahového napětí (Obr. 2). Vláknata kratší než přenosová délka, nebudou přenášet maximum napětí a nebudou plně využita. [7]

Poměr (l/d) je označován jako kritická štíhlost vlákna. Se zvyšující se štíhlostí vlákna vzrůstá účinná délka a tedy i vliv výztuže na efektivní tuhost struktury. Významnou měrou na vlastnosti kompozitu má vliv orientace. Je-li štíhlost vlákna vyšší než kritická hodnota

(v praxi 0,75 mm), dochází při dosažení meze pevnosti kompozitu k lomu, při němž dochází k přetržení vláken. [5]

U krátkých vláken musí být překročen kritický objemový podíl, aby se vůbec zvýšila pevnost kompozitu oproti samotné matici (Obr. 3).

Hodnota V_{\min} se zvětšuje s klesající pevností vláken a hodnota V_{krit} s rostoucím zpevněním matrice, vyvolaným přetržením vláken. Obě hodnoty se zvětšují, když pevnost matrice se blíží pevnosti vláken.



Obr. 3. Pevnost krátkovláknového kompozitu [6]

V_{\min} - minimální objem matrice, V_{krit} - kritický objem matrice, V_f – objem matrice,

$\bar{\sigma}_m$ - průměrná pevnost vláken, σ_m – pevnost matrice, σ'_m – pevnost matrice při přetržení vláken

1.4 Zpracování polyamidu

Zpracovatelnost PA je velmi dobrá, tavenina má vysokou tekutost, ale rychle tuhne. Index toku se vzhledem k nízké viskozitě PA obvykle neuvádí, někdy se uvádí tzv. viskozitní index.

1.4.1 Vstřikování

Vstřikování je jednou z důležitých metod zpracování polyamidů. Provádí se na pístových vstřikovacích strojích i na strojích se šnekovou předplastikací nebo na šnekových vstřikovacích strojích bez předplastikace při vstřikovací teplotě 230 až 270 °C (zpravidla o 15 až 20 °C výše, než je bod tání příslušného typu polyamidu). Sklem ztužené polyamidy se vstřikují za teploty o 25 až 30 °C vyšší, než je bod tání původního polyamidu. Se zřetelem k menší viskozitě taveniny lze pracovat i při nižších vstřikovacích tlacích. Krystalickou strukturu výstřiku lze ovlivnit změnou teplotního režimu, zvláště teplotou formy, i přísadami polymeru.

Technické dílce se vstřikují do teplé formy, kdežto dílce, u nichž má být zajištěna optimální pevnost, houževnatost, tažnost a lesklý povrch, je účelné vstřikovat do chladné formy. Smrštění ve formě činí 0,5 až 1 %.

Vstřikováním se vyrábějí nejrůznější technické součásti i spotřební předměty s dokonalou povrchovou úpravou, v různých barvách apod. (např. těsnění, nehlučná ozubená kola, ložiska atd.). Svými vlastnostmi mnohdy i předčí součásti dřívě vyráběné z kovů nebo jiných materiálů.

1.4.2 Vytlačování

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.

Vytlačováním lze 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 na vedení benzínu, ale i trubky pro hydraulické systémy.

Také oplášťování vodičů speciálních kabelů průměru až 350 mm, odolných proti oděru, je již řešeno aplikací polyamidu.

1.4.3 Nanášení na kovy

Pro tuto technologii se používá práškového polyamidu a zpravidla metody fluidního nanášení, při níž se do polyamidového prášku čerého plynem vnáší předehřátá kovová součást, přičemž polyamidový prášek slíne na kovovém povrchu a vytvoří souvislý povlak. Pro tuto technologii nanášení je výhodný především PA 12.

Žárového stříkání se používá, se zřetelem na oxidaci polyamidu za zvýšených teplot, jen výjimečně. Nanášení polyamidu má význam hlavně v protikorozní ochraně.

1.4.4 Rotační tváření a opracování

Rotační tváření nabývá významu při výrobě dutých a tvarově náročných těles. I zde má aplikace polyamidu význam. Používá se buď práškového polyamidu, nebo se volí proces aniontové polymerace kaprolaktanu.

Polyamidy lze dobře obrábět různým způsobem, např. soustružením, řezáním nebo frézováním. Je třeba dbát na to, aby nedošlo k lokálnímu zahřívání obráběných součástí (měknutí materiálu). Polyamidové součásti se také mohou spojovat lepením nebo svařováním teplem (tepelným impulsem).

1.5 Využití polyamidu

PA - je nejpoužívanější plast na kluzná ložiska - výborná odolnost proti opotřebení, kombinace pevnosti a houževnatosti, hlavně PA 6 a PA 6.6. Zvláště výhodné jsou druhy s rovnoměrnou jemnozrnou krystalickou strukturou. Ložisková pouzdra se vyrábějí vstřikováním. PA 11 a 12 lze i nanášet jako kluzné vrstvy 0,1 až 0,3 mm na nosná kovová pouzdra. APA odléváme. Plníme grafitem nebo sirníkem molybdeničitým (molika) - snižují tření a creep. Dále se jako plnivo může použít vysokomolekulární PE, ale mírně se tím zhorší otěruvzdornost.. Dobré výsledky poskytuje plnivo 30% SV + 15% jemný prášek PTFE.

PA - tlustostěnné hadičky - bez monomeru pro takový vzduch, benzín apod. do tlaku až 9 MPa. Brzdové hadice v automobilech, spojovací šroubení, odolnost +80 až +100°C.

Kapalinný chladič - PA 6.6. +30 SV zvýšená teplotní odolnost do 110°C

Nárazníky automobilů - PA 11

Těleso plnicího hrdla a uzávěr hrdla - PA11, PA 12, PA 6.6.

Těleso k uložení rychlostní páky - PA 6.6.+SV + sirmík molybdeničitý

Plynový pedál - ložisko - PA 6.6

Spodní víko převodovky - PA 6.6 + 30 SV - odolává horkému oleji.

Rotory :

Ozubená kola - POM či PA 6.6 pro záběru každé jiné.

Oběžná kola ventilátorů - vysoká tuhost, pevnost, mez únavy PA 6, PA 6.6+30 SV, pro menší průměry PP + 30 SV či neplněný PA 6.6.

Ozubená řemenice - pro ozubený řemen vačkového hřídele PA 6.6 + 35 SV + molika

2 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Pojem záření je definováno jako šíření energie prostorem ve formě korpuskulárního a elektromagnetického záření. Korpuskulární záření je druh částicového záření, které představuje proud částic s nenulovou klidovou hmotností (α , β , jaderné a neutronové záření). Elektromagnetické záření má tvar příčné vlny charakterizované dvěma na sebe navzájem kolmými vektory (intenzitou elektrického pole a magnetickou indukcí). [9]

Jádro při radioaktivním rozpadu samovolně emituje jádra ${}^2\text{H}^4$ – záření α , elektrony – záření β nebo fotony – γ záření, čímž se buď zbavuje své jaderné excitační energie, nebo dosahuje konfigurace, která má větší stabilitu, nebo konfiguraci s větší stabilitou. Při všech přeměnách ubývá vyzařujícího prvku s časem exponenciálně, to znamená, že radioaktivní přeměna prvku je statistický děj, při němž nestálost jader je pro každý druh záření konstantní, a tedy pravděpodobnost, že se jádro přemění během časového intervalu. [8]

Tab.1. Frekvence a vlnová délka různých typů elektromagnetického záření

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

2.1 Beta záření

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 obsahuje obecně dva elektrony, z nichž některé (na rozdíl od částic alfa) dosahují sice pro každý zářič zcela určité maximální energie (Tab. 2), ale energie ostatních elektronů má různé hodnoty, jenž jsou spojitě rozloženy mezi nulovou a maximální energií.

V jádře atomu vzniká tzv. primární záření na rozdíl od sekundárního záření, které vzniká jako druhotný jev podmíněný zářením gama.

Při průchodu prostředím se zmenšuje energie částic β různými interakcemi s atomy okolí, z nichž neúčinnější 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, jako například transformační typ Betatron nebo elektrostatický katodový. [9]

Tab2. Rychlost a hmotnost elektronu v závislosti na napětí

Urychlující napětí [V]	Rychlost [m/s]	Hmotnost [kg]	m/m_e
10^2	$5,95 \cdot 10^6$	$9,12 \cdot 10^{-31}$	1,001
10^3	$1,87 \cdot 10^7$	$9,15 \cdot 10^{-31}$	1,004
10^4	$5,85 \cdot 10^7$	$9,30 \cdot 10^{-31}$	1,02
10^5	$1,65 \cdot 10^8$	$11,0 \cdot 10^{-31}$	1,2
$3,1 \cdot 10^6$	$2,97 \cdot 10^8$	$64,6 \cdot 10^{-31}$	7,1

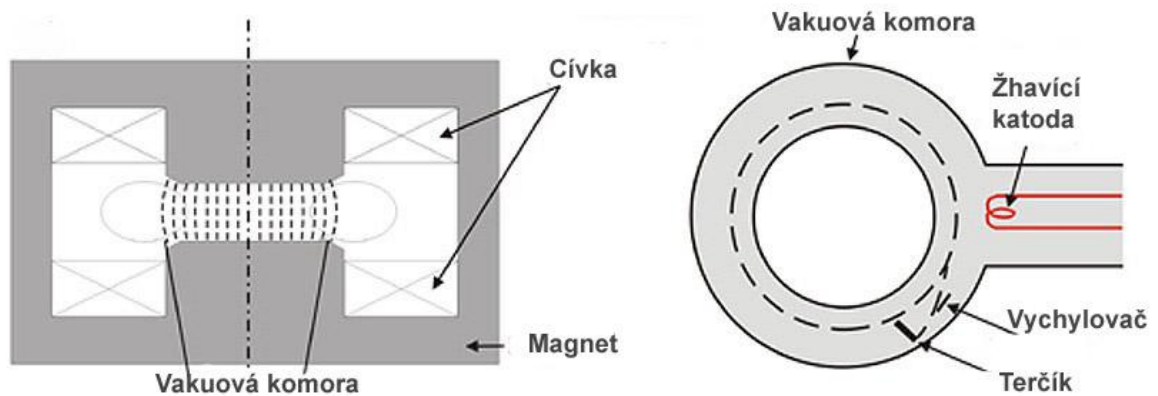
Elektronový urychlovač typu Betatron

Podle „Tab.2“ lze udělit elektronu rychlost blízkou rychlosti světla, přičemž hmotnost elektronu vzroste asi na sedminásobek jeho klidové hmotnosti.

K získání dostatečného množství elektronů s velmi značnou energií (až 100 MeV), které dávají vznik záření beta, sestrojil již v roce 1941 Kerst indukční urychlovač – Betatron na principu, že v uzavřeném vodiči, jehož plochou prochází indukční tok, se indukuje elektromotorické napětí (Faradayův zákon). Elektromotorické napětí urychluje volné elektrony obsažené ve vodiči, ale jejich pohyb je brzděn odporem vodiče (kdybychom mohli urychlovat elektrony ve vakuu dosáhli bychom ohromných energií). Nahradíme-li vodič trubici ve tvaru kruhového prstence, musíme pomocí magnetického pole udržet elektrony v kruhové dráze. Na celém obvodu je elektromotorické napětí a vzniká zde potencionální spád. Tento spád působí na elektron jako urychlující síla. V Betatronu se dosahuje velké rychlosti elektronů pomocí stálé kruhové dráhy po mnoho oběhů.

Tečná síla urychluje elektrony ve vakuové trubici betatronu, a to při každém oběhu. Střídavé pole se používá proto, aby při zmenšování indukčního toku se elektrony zase nezpomalily.

Betatron je tvořen prstencovou komorou mezi pólovými nástavci napájeného střídavým proudem o frekvenci 50 Hz. V řezu kolmém k ose urychlovací trubice je elektronová tryska, z níž jsou vystřelovány elektrony s energií 35 až 50 keV v tečném směru prstencové komory. Vystřelování trvá 2 μ s a opakuje se vždy po 20 ms na počátku každé periody buďícího proudu ve vinutí elektromagnetu. Elektrony jsou nejprve slabým magnetickým polem přivedeny na kruhovou dráhu, na které vykonají během méně než 5 ms $1,6 \cdot 10^6$ oběhů, během nichž roste s indukcí i energie, až dosáhne 15 až 100 MeV. Pak je dráha spirálovitě stočena k urychlovací trubici, kde elektrony dopadnou na wolframový terčik. Přes něj jsou emitovány do okolí.[10]



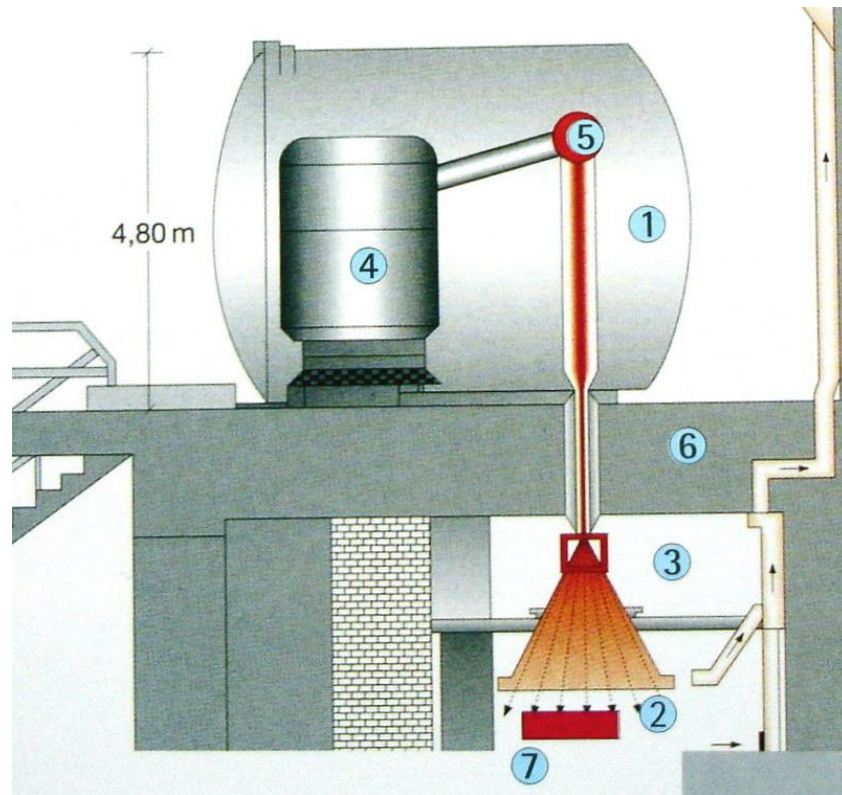
Obr. 4. Schéma betatronu [6]

Elektronový katodový lineární urychlovač

Základní princip tohoto urychlovače (používaného v současnosti) je srovnáván s Braunovou elektronkou (Obr. 5). Ohřívá se zde žhavicí katoda a ta vysílá elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost, respektive energie elektronů, je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou (potencionální spád).

Vysoké napětí (kolem 10^4 V) je uloženo pod vysokým vakuem (méně než 2 Pa), ve svislé trubici. Z katody vycházejí elektrony, jsou „vázaný“ elektromagnetickým polem do svazků a urychlovány. Pomocí magnetického, střídavého pole, je proud elektronů odchýlen tak, že na ústí jsou rozloženy do vějíře a jako proud procházejí titanovou folií jenž zabraňuje úniku vakua do okolního prostředí.

Tento urychlovač elektronů je umístěn v tlakovém zásobníku (aby nedošlo k probití napětí), který je naplněn izolujícím plynem.



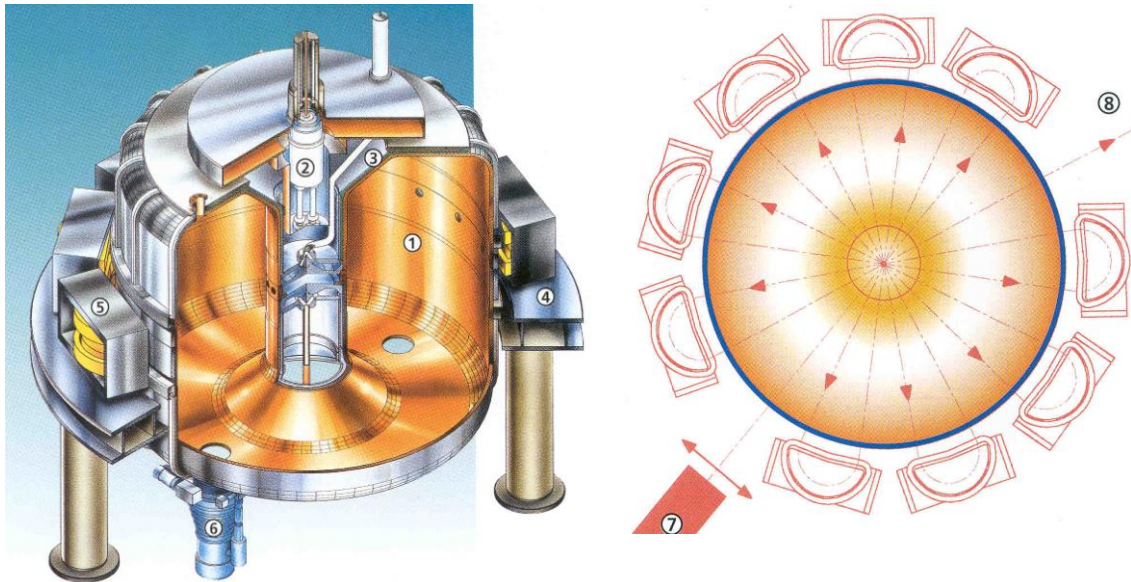
1 - tlaková nádoba naplněná izolačním plynem, 2 - titanová fólie, 3 - vychylovací magnet
4 - vysokonapěťový generátor, 5 - termokatoda, 6 - stínění z betonu, 7- produkt

Obr.5. Schéma elektronového urychlovače [7]

Elektronový urychlovač typu Rodotron

Funkce tohoto urychlovače (Obr. 6), je obdobná, jako u předchozího popsaného typu urychlovače. Princip je tento: žhavicí katoda (7) vysílá elektrony do urychlovacího prostoru. V tomto prostoru se nachází vysoké vakuum (okolo $1,8 \cdot 10^{-9}$ torru) utvořeno vývěvou. Proud elektronů prochází chlazeným vysokofrekvenčním měničem (2), kde se mění polarita elektronu a takto, repolarizován, je poslán k magnetu. Průchodem magnetem (5) jsou elektrony urychleny a odkloněny opět směrem k vysokofrekvenčnímu měniči. Tento proces se opakuje průchodem přes všechny magnety až elektrony dosáhnou potřebné energie 10 MeV. Takto urychlené elektrony jsou směřovány, z urychlovače, do vakuové trubice. Ozářované předměty jsou umístěny obvykle v patře pod tímto urychlovačem. Usměrnění elek-

tronů z vakuové trubice se děje opět směrovým elektromagnetem, který odkloní elektrony požadovaným směrem. Koncový rozptyl elektronů na produkt je stejný jako u „Obr. 5“.



1 – měděný povrch dutiny, 2 – vysokofrekvenční měnič, 3 – chladicí zařízení, 4 – přidržovací kroužek pro magnety, 5 – vychylovací magnet pro elektronový paprsek, 6 – vývěva, 7 – termokatoda, 8 – odchozí svazek urychlených elektronů

Obr. 6. Urychlovač typu Robotron [8]

Tab.3. Rozpad radioaktivního Kobaltu 60 [11]

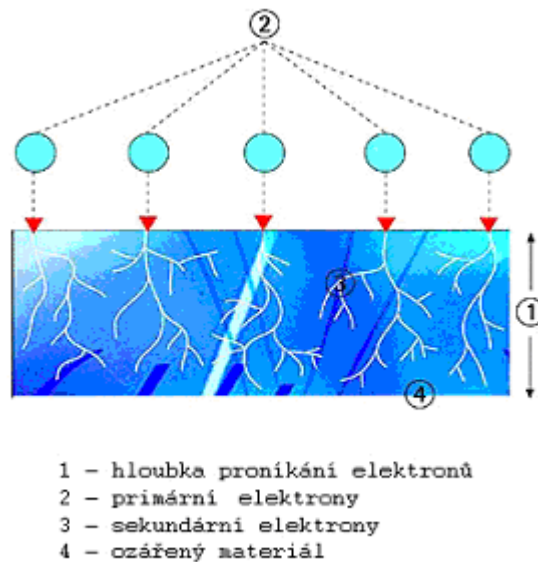
Isotop	Poločas rozpadu [rok]	Energie emitovaného záření [MeV]		Produkce (s termickými neutrony v reaktoru)	Výsledný prvek
		β	γ		
$^{60}_{27}\text{Co}$	5,3	0,306	1,17 1,33	$^{60}_{27}\text{Co}^{59}$ (n γ) $^{60}_{27}\text{Co}$	$^{60}_{28}\text{Ni}$

2.2 Použití urychlených elektronů

U ionizovaných paprsků, odpovídajících jejich působení, se jedná o elektromagnetické vlny.

Touto technologií dojde u polymerních materiálů k radičnímu síťování, respektive degradaci, které určuje v první řadě, dávka ozáření, a ta změní vlastnosti materiálu. Materiál absorbuje množství energie na jednotku hmoty.

Při průchodu elektronů, do materiálu, následuje aktivace a ionizace molekul v ozářeném materiálu (Obr. 7).[10]



Obr. 7. Schéma elektronového záření [10]

2.2.1 Měrné jednotky používané u ionizačního záření

Energie:

Kinetická energie, kterou získá elektron při průchodu potenciálním rozdílem 1 V, ve vakuu.

eV (elektronvolt) $1\text{eV}=1,602\ 177 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

Dávka:

Absorbovaná energie záření/hmoty

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

Dávková intenzita:

Absorbovaní energie záření za čas

Gy/s (Gray za sekundu) $1\text{Gy/s} = 1\text{ Watt/kg}$

Penetrace- hloubka proniknutí:

Velikost penetrace je vysoce závislá na energii

MeV (mega elektron volt)

Aktivita:

Výkon radioaktivních paprsků záření je charakterizován jejich aktivitou

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

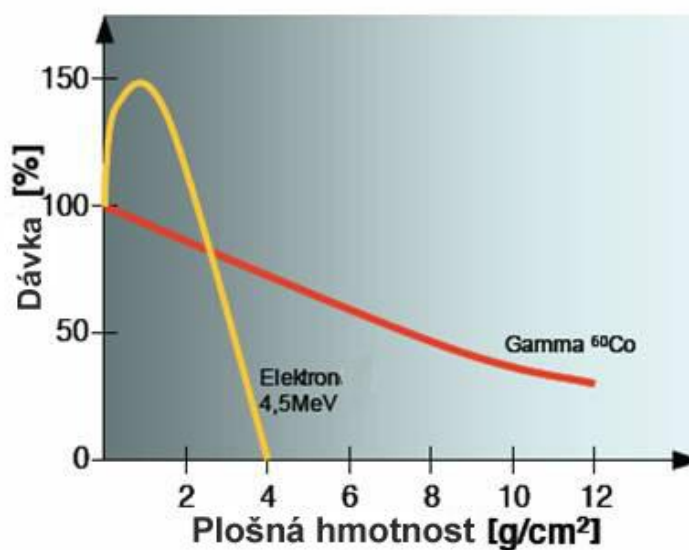
1Ci (Curie) $1\text{ Ci} = 307.10^{10}\text{ Bq}$

2.3 Rozdíly mezi použitím beta a gama záření

Hlavní rozdíl u obou druhů záření je v hloubce proniknutí a výkonu dávky (Obr. 9). V zařízeních s urychlovači elektronů je pracováno s vysokými výkony dávek, s energií závislou na omezení penetrace. Dále jsme limitováni hodnotou (10 MeV), aby ozářený materiál nezačal sám vyzařovat.

Gama paprsky oproti tomu mají vysokou schopnost penetrace u relativně malých výkonů dávek. Výkon závisí na instalované gama aktivitě (Tab. 3).

Pro technickou praxi znamená, že v urychlovači elektronů je dávka k dispozici během sekund, pro gama záření je potřeba hodin. Pro sítování polymerních materiálů, kde potřebujeme vysoké dávky záření používáme hlavně beta záření – proud elektronů (modifikace a polymerizace polymerů – nutná dávka od 10 do 50 kGy). Hlavní oblastí použití gama záření je pro sterilizaci organických i neorganických hmot, potravin a nástrojů (od 0,1 do 10 kGy). [12]



Obr. 8. Hloubka průniku β a γ záření [12]

Srovnání charakteristik elektronových urychlovačů a gama zářičů je na „Tab. 4“. Neméně důležitou složkou srovnání je také ochrana zdraví před zářením. Smrtelná lidská dávka se pohybuje mezi 4 až 5 Gy. Proto zdroje beta i gama záření musí být chráněny, obvykle železobetonovými zdmi. U gama záření je tloušťka zdi až 6 metrů. (u elektronového záření podstatně menší). Navíc zdroj gama záření, které nelze na rozdíl od beta záření zastavit, se musí přechovávat, při nečinnosti, ve vodní nádrži. V této souvislosti musí být zajištěna ekologická likvidace vyhořelého zdroje.

Tab. 4. Porovnání charakteristik jednotlivých technologií [16]

Charakteristika	Elektronový	Gama-záření
Výkon [kW]	150	15-75
Průchodnost [kGy-tun/hod] *	30	1,5
Energie [MeV]	4,5	1,3
Penetrace [cm]	4,0	20
Dávka	100 kGy/s	10 kGy/h

* Množství ozářeného materiálu při dané dávkové intenzitě.

2.4 Reakce v materiálu

Uvnitř materiálu dochází ke třem základním druhům reakcí, jenž jsou důležité pro zpracování: polymerace (zvláště radikálová), síťování nebo štěpení a roubování. Tyto reakce lze vyvolat chemickými prostředky, teplotou a také zářením.

Řetězové polymerace

Polymerace nenasycených monomerů probíhá mechanismem řetězové reakce. Je znakem pro sloučeniny majících určitý typ dvojně nebo trojně vazby. Řetězovou reakci můžeme schématicky rozdělit do tří stádií: iniciaci (aktivace), propagaci (růst) a terminaci (končení). Každý stupeň představuje reakci polymeru s monomerem. Aktivní centra, o kterých se zde bude zmiňovat, jsou volné radikály (mohou být také volné kationy a aniony).

Řetězové reakce probíhají hlavně u sloučenin C=C. [11]

2.4.1 Radikálová polymerizace

Velká řada organických reakcí probíhá přes meziprodukty, které mají lichý počet elektronů a v důsledku toho, nepárový elektron. Takovéto meziprodukty jsou nazývány - volné radikály. Vznikají termickým, fotochemickým rozkladem sloučenin, jako např. peroxidy.

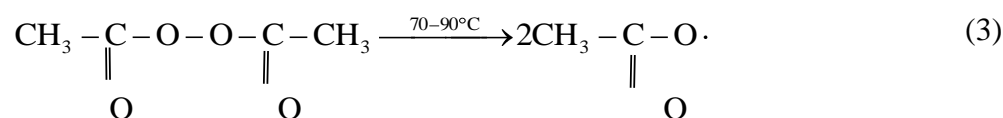
Stabilita radikálů je různá: nejméně stabilní jsou primární, nejvíce pak terciální. Radikály vznikají, nejčastěji, přenosem atomu (vodíku). [11]

2.4.1.1 Iniciace

Iniciace volnými radikály

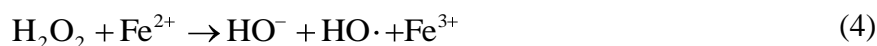
Při tomto způsobu iniciace používáme jako iniciátory látky, které tepelným rozkladem nebo chemickou reakcí vytváří volné radikály schopné vytvořit aktivní centrum monomeru.

Acylperoxid:



Redox iniciace

V řadě oxidačně – redukčních reakcích vznikají radikály. Použití v širokém rozmezí teplot, včetně teplot kolem 0 °C. Častá je kombinace peroxidů s redukčními látkami:



Fotoiniciace

Vznikají zde radikály ozářením viditelným nebo UV zářením. Absorpcí světla mohou radikály vzniknout dvěma způsoby:

- Některé složky se rozpadnou na radikály
- Některé v excitovaném stavu interreagují s jinými látkami, buď přenosem energie, nebo redox reakcí za vzniku radikálů.

Termická iniciace

Některé monomery dávají polymery při zahřátí i bez přítomnosti iniciátoru. Vzniklé radikály jsou většinou z rozkladu nečistot (peroxidu vzniklým působením O_2) a ne přímo z monomeru. Vzniklé radikály jsou obklopeny reakční směsí, takzvanou klecí, ve které jsou zadržovány, než se vzdálí difusí.

Iniciace ionizačním zářením

Při použití různých radioaktivních zdrojů (záření α , β , γ) dochází ke komplexním jevům (molekulární excitace, ionizace viz kapitola 2.3.2.1), při kterých vznikají radikály a ionty.

U produktů je použití iniciátoru závislé na reakční podmínce. Při nízkých teplotách jsou ionty stálé, při vyšších teplotách disociují za vzniku radikálů.

2.4.1.2 Propagace

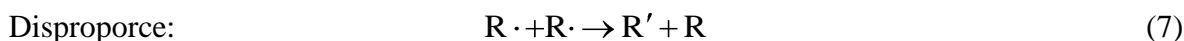
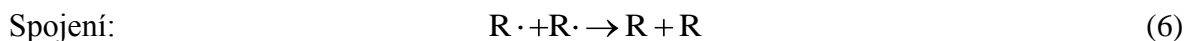
Proces dalšího růstu – propagace – spočívá v interakci volného radikálu monomeru s dalším monomerem. Jeden elektron dvojně vazby monomeru vytvoří pár s lichým elek-

tronem volného radikálu, za vzniku normální kovalentní vazby. Druhý elektron dvojné vazby se posune na koncový uhlíkový atom, který se stane volným radikálem. [11]



2.4.1.3 Terminace

Volné radikály mají vysokou tendenci reagovat vzájemně, za vzniku kovalentní vazby a neaktivní sloučeniny (proto proces nepokračuje až do vyčerpání všeho monomeru). Reakce probíhá dvěma mechanismy:



Disproporciace charakterizuje přenos vodíku z jednoho řetězce na druhý, při čemž vznikají dvě neaktivní molekuly, z nichž jedna má koncovou dvojnou vazbu. Vyšší teplota podporuje končení disproporciace. [11]

2.4.2 Ionizace a excitace při působení ionizačního záření

Nabitá částice, při průchodu látkou, ztrácí svou kinetickou energii převážně elektrickou interakcí s elektrony v atomech látky. Je-li energie předaná elektronu v atomovém obalu relativně malá a stačí jen k "vyzdvižení" elektronu na vyšší energetickou hladinu, jedná se o proces excitace atomů. Excitovaný (vzbuzený) stav atomu není stálý - vzápětí přeskočí elektron zpět na původní hladinu - nastane deexcitace, přičemž rozdíl energií se vyzáří ve formě fotonu elektromagnetického záření. Při excitaci elektronů na vnějších slupkách je emitováno viditelné světlo, při excitaci na vnitřních slupkách, pak fotony charakteristického beta záření.

Obdrží-li elektron dost energie na to, aby se zcela uvolnil z vazby k mateřskému atomu, vzdálí se od něj trvale - dochází k ionizaci atomu, jeho rozdělení na záporný elektron a kladný iont. Primární ionizací se rozumí počet iontových párů vytvořených vyražením elektronů primární částicí. Některé elektrony, vyražené při ionizaci, mají tolik energie, že mohou samy dále po své dráze ionizovat - jedná se o sekundární ionizaci (má charakteristický rozvětvený tvar).

Při ionizaci a excitaci ztrácí rychlá nabitá částice svou kinetickou energii udělováním hybností elektronům působením elektrických Coulombových sil. Rozptyl při interakci s Coulombovým polem atomů a jejich jader se mění směr pohybu částic - dochází k jejich rozptylu. Pokud se při rozptylu kinetická energie nemění v jiný druh energie, jedná se o pružný rozptyl. Dochází-li k přeměnám energie (např. k emisi kvant záření, změnám vnitřní struktury), jedná se o nepružný rozptyl. [12]

Interakce záření beta

Vnikne-li do látky částice β , což je záporně nabitý elektron „e⁻“, pak při svém průletu kolem atomů působí elektrickými odpudivými silami na elektrony, které vyraží z atomového obalu a tím atomy ionizuje. Jelikož jsou elektrony velmi lehké částice, při každé takové ionizaci atomu elektron β prudce změni směr svého pohybu - odpudivými elektrickými silami se odrazí od atomu. A hned pak od dalšího a dalšího atomu - elektron se bude "cik-cak" pohybovat a odrážet mezi atomy, které ionizuje a přitom ztrácí energii. Zabrzdí se, v závislosti na své energii.

Ke konci dráhy, kdy již energie elektronu nestačí na ionizaci, bude elektron ztrácet energii excitací elektronů v atomech. [12]

2.4.3 Síťování a degradace (štěpení)

2.4.3.1 Síťování

Síťování je nejdůležitější reakce polymerů, která výrazně mění vlastnosti produktu. Při síťování se molekuly spojí a vytvoří síť, jenž se chová funkčně. Pomocí záření se síťováním změni termoplast v termoset. S rostoucí hustotou síťování se zvyšuje tuhost a tvrdost a snižuje se stupeň bobtnání, zvětšuje se elektrický odpor a rezistence vůči rozpouštědlům. [15]

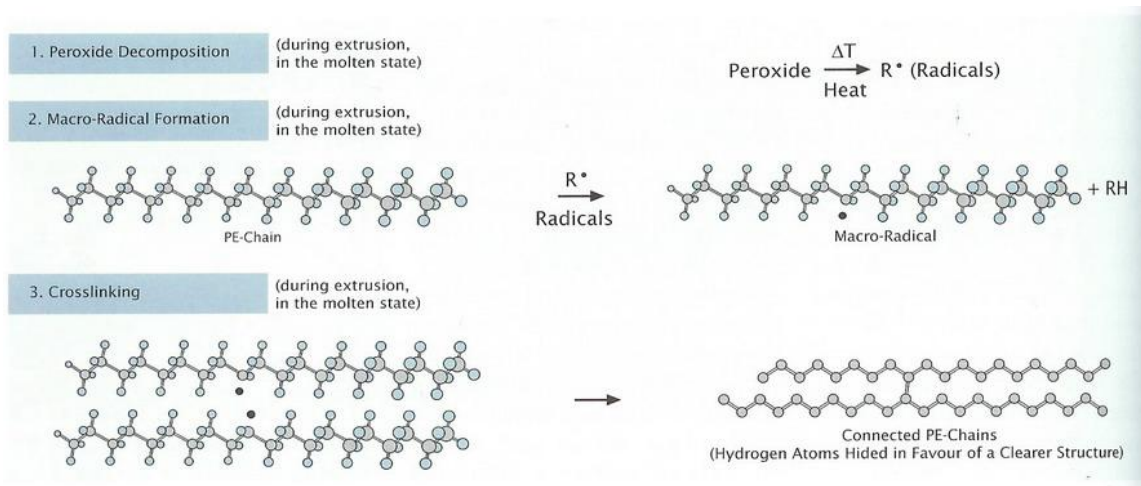
Síťování se provádí peroxidy, silany, ionizačním záření (dávka záření se pohybuje např. u PE mezi 1-30 Mrad) a vulkanizací sírou (u kaučuků).

2.4.3.2 Síťování peroxidy

Při síťování pomocí peroxidů (dibenzonylperoxid, butyl-peroxid) se obvykle používají vyšší teploty (polymer se při ní taví). V prvním kroku se pomocí tepla rozloží peroxid

(ROOR) na volné radikály $RO\cdot$, jenž dále reagují polymerním řetězcem. Při této rekombinaci polymerních radikálů dochází ke spojení řetězce přes C-C vazbu.

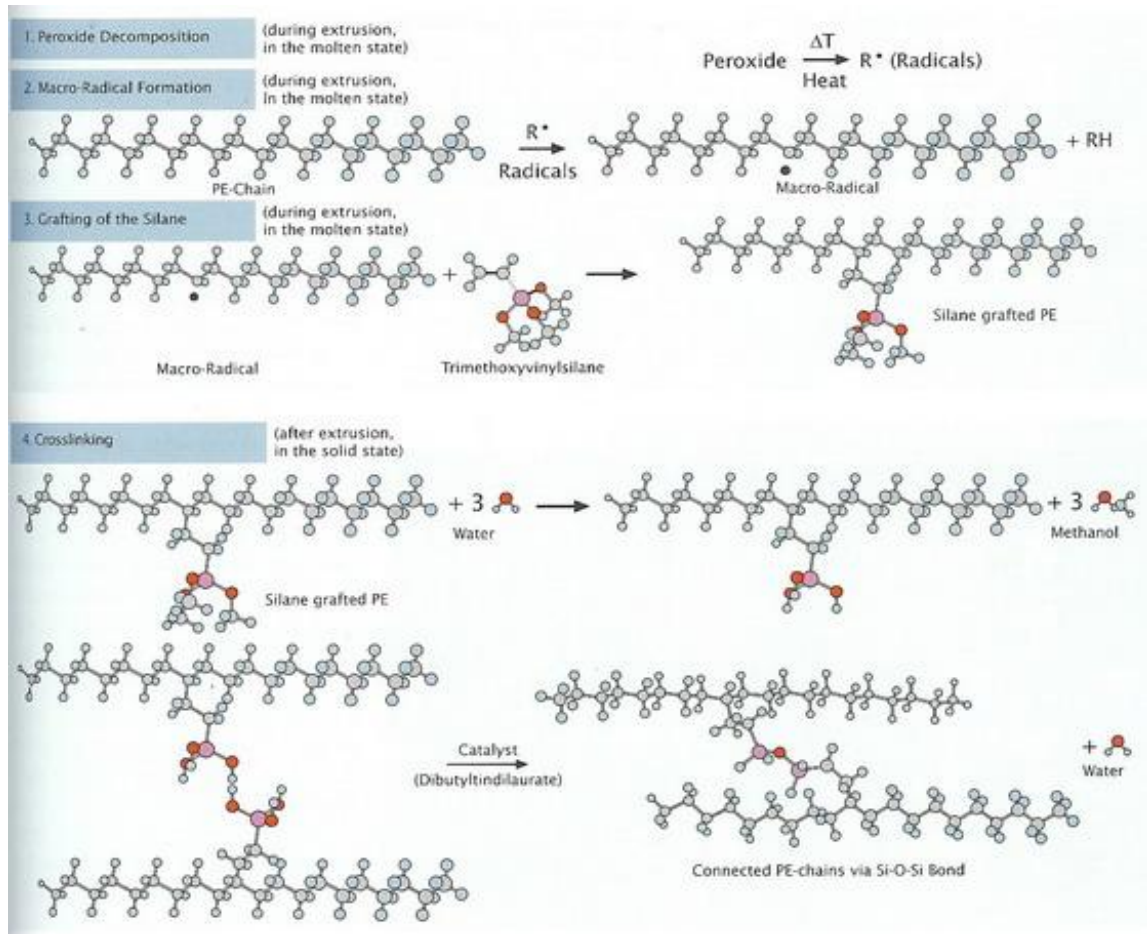
Nevýhodou síťování je jeho nízká účinnost (vedlejší reakce peroxidů a volných radikálů) a také nutnost použít velké množství poměrně drahých peroxidů. Míchání směsi polymeru s peroxidy a stabilizátory ve speciálním zařízení (u PE Engelův proces)



Obr. 9 . Síťování PE pomocí peroxidů [16]

2.4.3.3 Síťování pomocí silanů

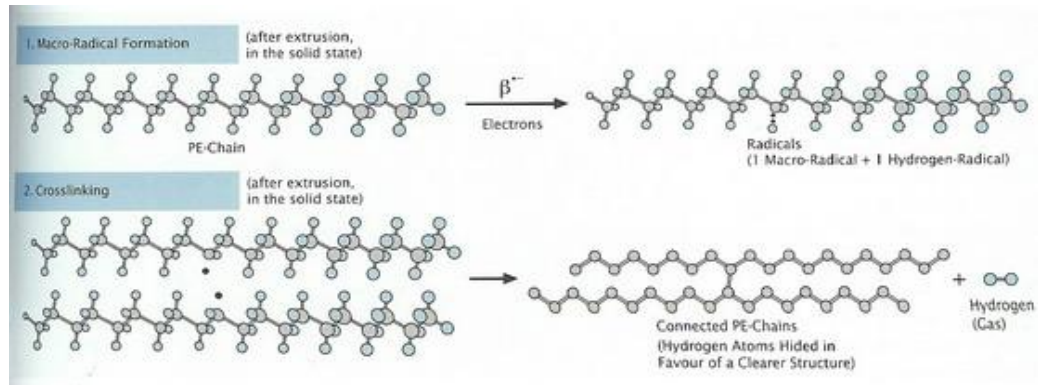
Peroxid je zde použit na vytvoření primárního radikálu. Molekuly silanu se poté naroubují na tyto primární radikály. Vytvoří se Si-O-Si můstky. Pro optimální rychlost reakce se využívá zvýšené teploty (u PE 80°C až 90°C) a přítomnosti katalyzátoru. Výhoda síťování silany je ta, že proces výroby síťovaného materiálu se provádí na běžných strojích a navíc je zde přípustný širší rozsah teplot než u peroxidového. Problémem je, že při reakci vznikají vedlejší produkty (methanol a voda).



Obr. 10. Síťování PE silany [16]

2.4.3.4 Síťování ionizačním zářením

U tohoto síťování je základní předpoklad, že materiál při působení ionizačního záření převážně síťuje a ne degraduje. Jedná se fyzikální metodu a není většinou potřeba používat chemické přísady (například u PP se používá síťovací činidlo TAIC). Hlavním předpokladem je přítomnost tří a více funkčních monomerů. Interakcí záření s polymerem vznikají polymerní radikály (rozpad vazeb C-H), ty pomocí rekombinace v řetězci vytvoří síť a to spojením dvou volných radikálů mezi sousedními řetězci za vzniku vazby C-C. Síťování provádíme nejčastěji beta (Obr. 12) nebo gama zářením.

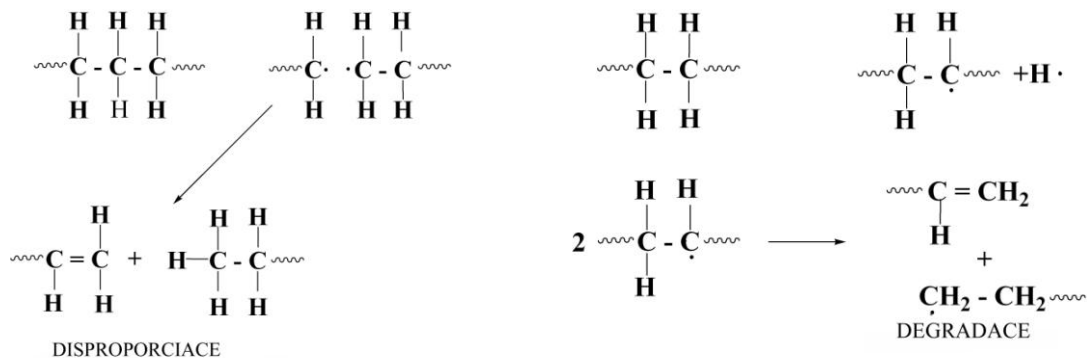


Obr. 11. Síťování PE elektronovým zářením [16]

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

2.4.4 Rozpad řetězce zářením

Na rozdíl od síťování, štěpení (degradace), má za následek zmenšení molekulární hmotnosti a polymerní řetězce jsou zde roztrženy zářením. Způsobující záření může být i relativně malé. Ačkoliv degradace není vždy nežádoucí: například u PTFE (teflon) je tento efekt žádoucí.



a- hlavní

b- vedlejší

Obr. 12. Hlavní a vedlejší štěpení-degradace polymeru [16]

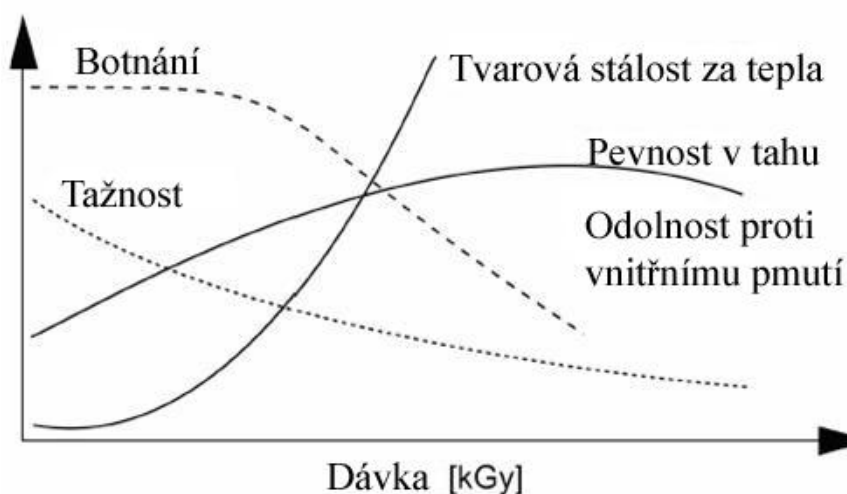
2.5 Případy využití ionizačního záření

Tab.5. Vybrané, komerčně využitelné aplikace [18]

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

2.6 Zlepšení vlastností polymeru v důsledku ozáření

Na obr. 13 jsou uvedeny změny charakteristických vlastností v důsledku ozáření.



Obr. 13. Charakteristika vlastností v závislosti na dávce ozáření [12]

Ozářením může dojít k následujícím změnám vlastností.

Mechanické vlastností u termoplastů:

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

tepelných vlastností:

- zvýšení tvarové stálosti za tepla
- zlepšení odolnosti proti hoření

chemické vlastností:

- výrazné zlepšení odolnosti proti chemikáliím
- redukce rozpustnosti
- zlepšení odolnosti proti botnání

3 ZKOUŠENÍ MATERIÁLU

3.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška je jednou s z nejdůležitějších a nejvíce používaných mechanických zkoušek. Provádí se dle normy ČSN EN ISO 527-1, 527-2. Spočívá v postupném zatěžování zkušební tyče tahovým napětím až do přetržení. Při zkoušce tahem je materiál deformován jednoosým tahem, až dojde k jeho porušení. Je to jedna z nejdůležitějších zkoušek materiálu, protože se v praxi vyskytuje namáhání tahem nejčastěji a protože se získávají důležité fyzikální konstanty materiálů. Zjištěné hodnoty můžeme poměrně exaktně přepočítat na libovolné průřezy materiálu. Průběh zkoušky tahem je dán *tahovou křivkou (křivka napětí – deformace)*.

K provádění tahových zkoušek se používá obecně univerzálních trhacích strojů, na nichž se mohou provádět jak tahové, tak tlakové zkoušky. Nejčastěji tyto stroje pracují s konstantní rychlostí deformace (posuvem), kterou lze měřit v širokém rozmezí. Vyhodnocení závislosti, mezi působícím normálovým napětím a podélnou deformací, studujeme z deformačních křivek v tahových diagramech.

Za předpokladu, že zkoušený materiál je izotropní, je napětí v tahu rozloženo v celém průřezu zkušební tělesa rovnoměrně. Tento ideální stav však v praxi neexistuje. V důsledku anizotropie se vlastnosti polymeru v různých místech liší a při tahovém namáhání je napětí v tahu rozloženo nerovnoměrně. Tím vznikají smyková napětí. Uvažujeme-li na povrchu zkušební tělesa element namáhaný silou F , můžeme stanovit velikost a směr napětí působícího v celém průřezu zkušební tělesa.

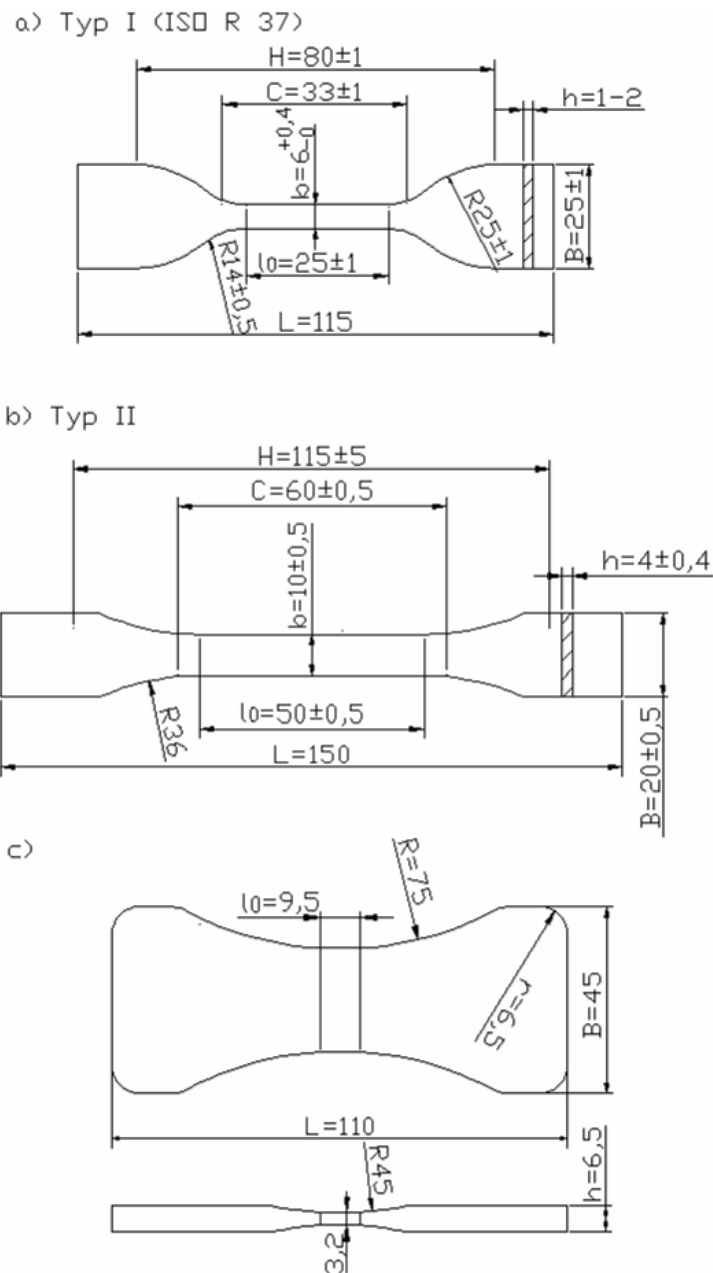
Jelikož průřez tyče se během zkoušky stále mění, je zjišťování skutečného napětí technicky obtížné. V praxi se stanoví tzv. smluvní napětí. Je to síla, vztažená, na počáteční průřez zkušební tělesa. Tento způsob byl převzat od zkoušení kovu. U polymerů s malou schopností deformace (polystyrénu, termosetu atd.) a polymerních materiálů, které se během zkoušky prodlužují o několik desítek procent, se průřez zkušební tyče značně zmenšuje, takže napětí v konečné fázi zkoušky je podstatně jiné než napětí počáteční. [19]

3.1.1 Zkušební tělesa

Pro tahové zkoušky se používá dvou zkušebních těles. Tvaru oboustranné lopatky a tvaru kroužků. Lopatky se používají pro všechny typy polymerů, kroužky pouze u kaučukových vulkanizátů.

V ISO/TC 61 jsou navrženy tři typy zkušebních těles. Liší se od sebe jak rozměry, tak i tvarem. První typ (Obr. 14a) se připravuje vysekáváním nožem, jehož ostří je zabroušeno do úhlu 15° . Používá se pro plasty s velkou tažností. Tloušťka zkušební tělesa se pohybuje od 1 do 2 mm.

Z desek tlustších než 2 mm se připravují zkušební tělesa strojním obráběním (Obr. 14b). Tloušťka zkušební tělesa je dána tloušťkou desky, nemá však být větší než 10 mm. Připravují-li se zkušební tělesa z tlustších desek, musí se upravit na tloušťku 10 mm. Zkušební tělesa připravovaná vstřikováním mají rozměry stejné, avšak tloušťka má být $4 \pm 0,4$ mm. Používá se jich pro materiály střední tažnosti.



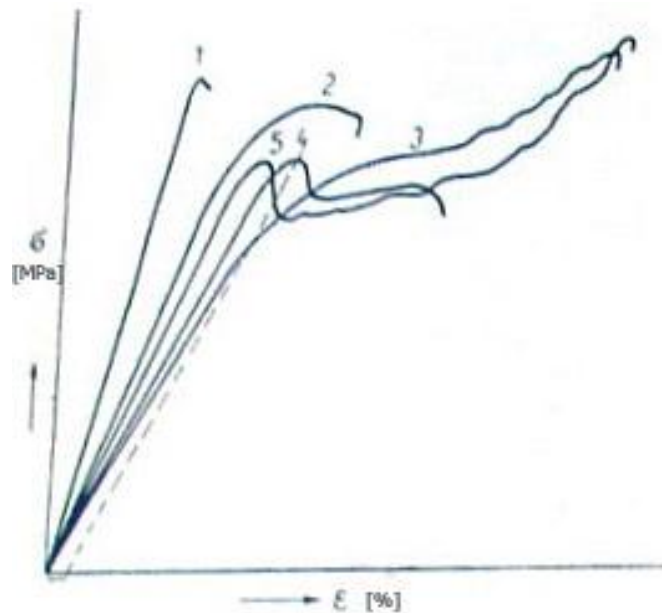
Obr. 14. Tvar zkušební tělesa pro tahovou zkoušku

Zkušební tělesa z lisovaných hmot se připravují lisováním za technologických podmínek určených pro zkoušenou hmotu. Tvar (Obr. 14c) zkušební tělesa se uplatňuje pouze u plastických kůží s podkladem a jejich rozměry jsou 50 x 300 mm. Z praktických důvodů se zkušební tělesa tvaru pásků připravují ze skelných laminátů.

Jejich rozměry a rozměry čelistí trhačického stroje musí být voleny tak, aby upnutá část nebyla namáhána velkým tlakem. [20]

3.1.2 Pracovní diagram tahové zkoušky

Grafické znázornění napětí na poměrném prodloužení měřené části zkušební tyče Δl (Obr. 17) představuje u každé plastické hmoty jiný pracovní diagram. Hodnoty napětí a poměrného prodloužení se získávají přepočtem hodnot zatížení a prodloužení, odečtených ze závažové křivky. Pracovní diagram vyhodnotí přímo přístroj, neboť prodloužení je sledováno průtahoměrem.

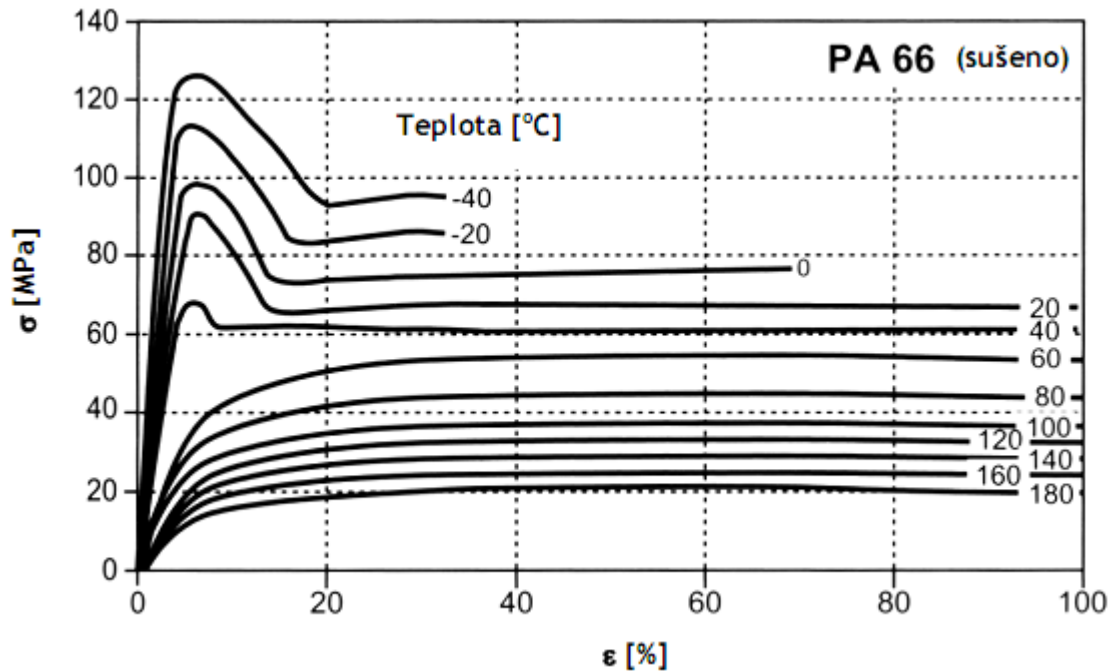


Obr. 15. Typy pracovních diagramů polymerů [20]

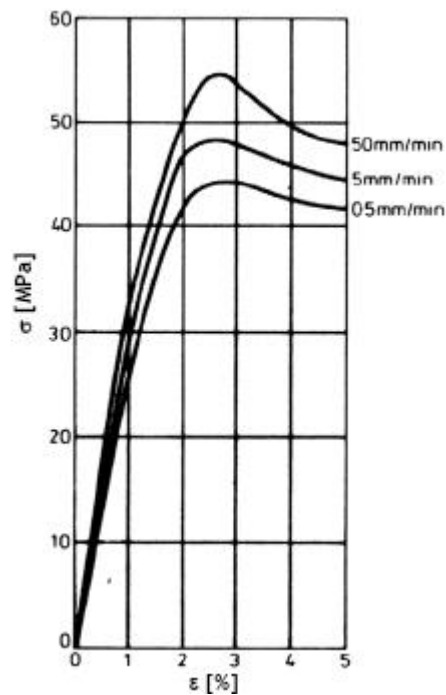
Pracovní diagram každé látky je specifický, lze jej zařadit mezi pět typů (Obr. 15). Typ 1 zahrnuje plasty s malou průtažností (termosety, polystyrén, PMMA atd.). Typ 2 charakterizuje houževnatější plastické hmoty. Zkušební těleso se přetrhne, jakmile překročí mez úměrnosti (neměkčené PVC). Typ 3 se vyznačuje velkým prodloužením. Pracovní křivka nemá vyznačenu mez kluzu (měkčené PVC). Typ 4 se vyznačuje horní a dolní mezní průtažností (kluzu). Náleží sem například polyetylén, polypropylén. Typ 5 má začátek podobný typu 4 a další průběh typu 3. Takto se chovají polymery, jejichž mechanické vlastnosti se prodloužením zlepšují, například polyamid.

Průběh křivky pracovního diagramu není závislý jen na materiálu, ale také, a to podstatně, na podmínkách zkoušky. Z těch je pak nejdůležitější teplota (Obr. 16) a rychlost deformace, případně vlhkost.

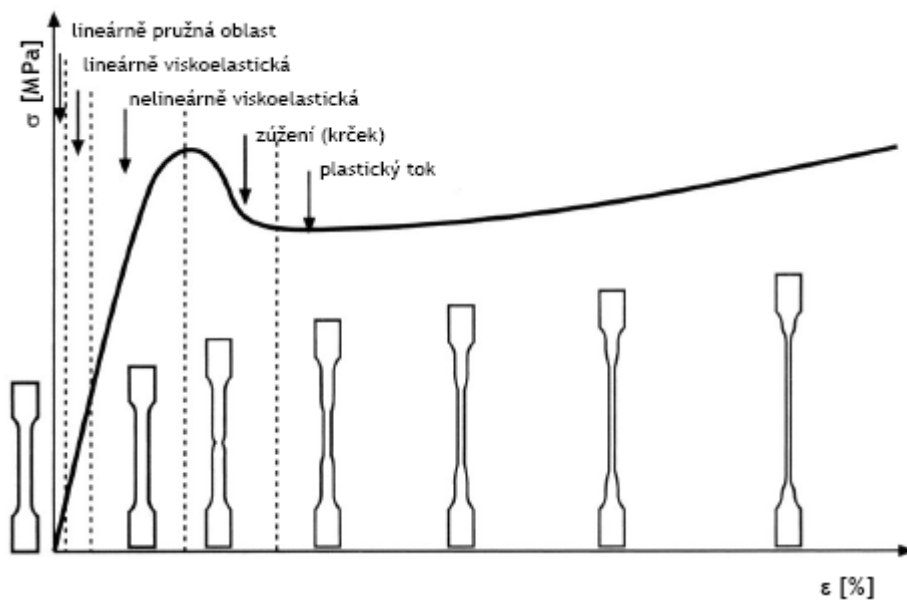
Rychlost deformace zkušební tělesa se volí co nejmenší, aby se projevil charakteristické vlastnosti polymeru. V některých případech (letectví) je materiál namáhán úmyslně velkou deformační rychlostí, pro zjištění namáhání rázového tahu.



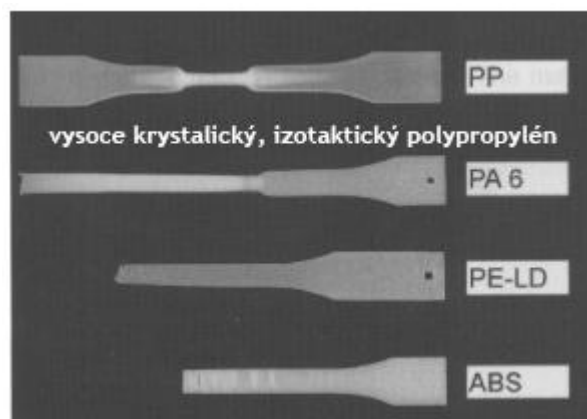
Obr.16 .Tahová křivka PA66 v závislosti na teplotě ($v=1\text{mm/min}$)[21]



Obr.17 .Deformační křivka v závislosti na rychlosti deformace



Obr.18 .Deformační křivka semikrystalického termoplastu



Obr.19 .Porušení materiálu při tahové zkoušce

Na křivce pracovního diagramu (Obr. 20) lze vyznačit několik důležitých bodů: U - mez úměrnosti, E – mez pružnosti, K – mez průtažnosti, P – mez pevnosti, S – napětí při přetržení.

S prodloužením tělesa se mění délka l_0 na délku l a tuto délku definuje:

$$\text{Poměrné prodloužení} \quad \varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (17)$$

$$\text{Poměrné zkrácení} \quad \varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0}, \quad \varepsilon_h = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (18)$$

Vztah mezi poměrným zkrácením a poměrným prodloužením je tzv.:

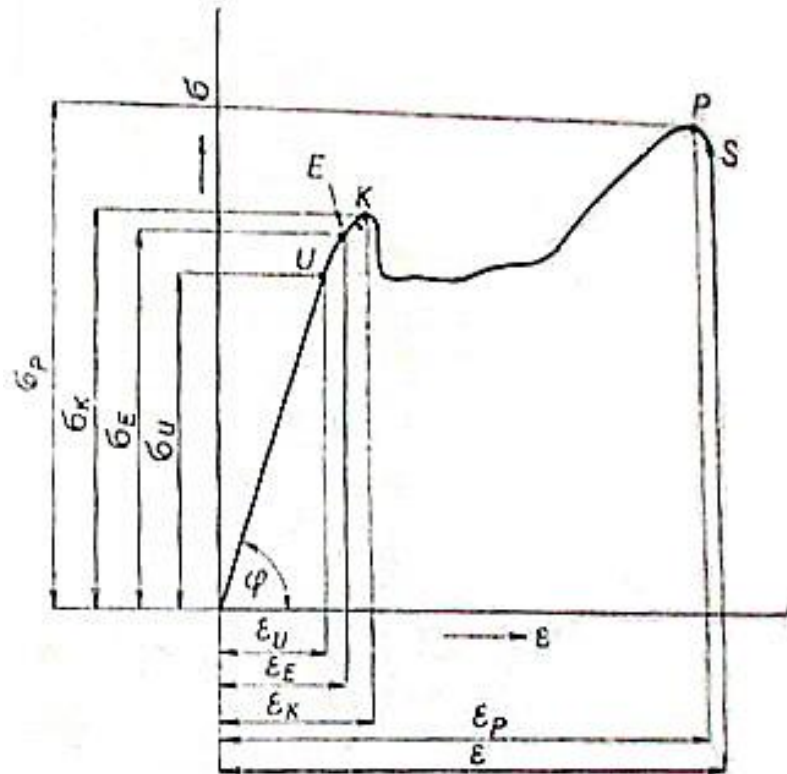
$$\text{Poissonův poměr} \quad \nu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_l}, \quad \nu = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_l} \quad (19)$$

Změna délky zkoušeného tělesa během namáhání je definován jako:

$$\text{Protažení} \quad \varepsilon_p = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (20)$$

Obdobně, jako u protažení, je definováno protažení při přetržení, jenž je důležitou veličinou z hlediska konstrukčních vlastností polymerů, krátce označované:

$$\text{Tažnost} \quad \varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (21)$$



Obr. 20 . Pracovní diagram tahové křivky

Pracovní diagram má několik významných bodů:

- σ_u – napětí na mezi úměrnosti (U – mez úměrnosti) vymezuje oblast (přibližně) linearity, tedy oblast, v níž je splněn Hookův zákon $\sigma = E\varepsilon$. Je zřejmé, že směrnice úsečky OU ($\tan \alpha$) je rovna Youngovu modulu E.
- σ_e – napětí na mezi pružnosti (E – mez pružnosti) vymezuje bod, při jehož překročení vznikají trvale deformace. (Norma vymezuje, že trvale prodloužení musí být větší než 0,005 %.)
- σ_k – napětí na mezi kluzu (K – mez kluzu) je napětí, při němž se částečně poruší strukturální vazba v krystalické mřížce. Vzniká výrazná plastická deformace (materiál „teče“). Tento bod se nevyskytuje u křehkých materiálů.
- σ_p – napětí na mezi pevnosti v tahu, (P – mez pevnosti), při jehož dosažení dojde k trvalému porušení materiálu (bod P). Materiál dále „teče“ a přetržení nastane v bodě X při menším smluvním napětí. (Skutečné napětí je

větší – bod X'.) Bod X0 popisuje délku přetržené tyče.

Při lineárním vztahu napětí a deformace, kdy je zkušební vzorek namáhán silou F (v podélném směru), nazýváme modulem pružnosti E (Youngovým modulem), zde platí Hookeův zákon.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (22)$$

Příčemž platí

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (23)$$

Výpočet modulu pružnosti pouze v přímkovém úseku

$$E = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (24)$$

Při nelineárním vztahu napětí a deformace malého zakřivení, lze počítat zdánlivý modul pružnosti E_z . Promítne se počáteční směrnice, na ose ε se zvolí smluvní hodnota protažení, obvykle 2 %. Odtud vedeme rovnoběžku s počáteční směrnicí. Bod protnutí křivky se směrnicí se spojí s počátkem a vzniká hodnota E_z .

Mez úměrnosti:

Je to mezní napětí v tahu, při které platí úměrnost mezi napětím a celkovou deformací. Pro mez úměrnosti platí Hookeův zákon (20). Jedná se o smluvní napětí.

$$\sigma_{\ddot{U}} = \frac{F_U}{A_0} \quad (25)$$

Mez Pružnosti:

Zde zahrnuje časově závislou elastickou a plastickou deformaci. Je to mez, kdy je ještě deformace vratná.

$$\sigma_E = \frac{F_E}{A_0} \quad (26)$$

Mez kluzu:

Tato mez označuje oblast s nevratnou plastickou deformací

$$\sigma_K = \frac{F_K}{A_0} \quad (27)$$

Mez pevnosti v tahu:

Je definována jako napětí potřebné k přetržení, vztažené na původní průřez.

$$\sigma_P = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (28)$$

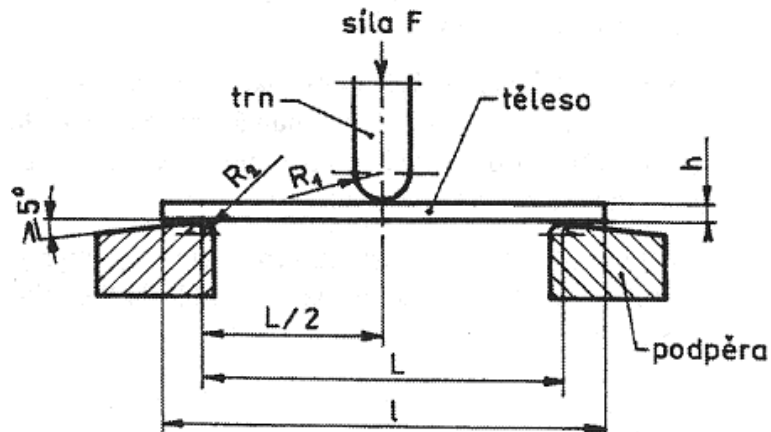
3.2 Ohybová zkouška

U ohybové zkoušky je zkušební tyč podepřena na obou koncích dvěma podpěrami jako nosník. Uprostřed se pomalu spojitě zatěžuje silou, která je vyvolána trnem, tak dlouho, dokud se těleso nezlomí, nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty. Vychází se z normy ČSN ISO 178 (64 0607). Zkušební zařízení musí vyhovovat ISO 5893.

Při ohybu je napětí v principu rozloženo tak, že v horních vrstvách je tlakové a směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní polovině průřezu na tahové. [22]

3.2.1 Parametry zkoušky

Zkušební těleso musí být na dvou podpěrách a zatěžující trn uprostřed (Obr. 21)



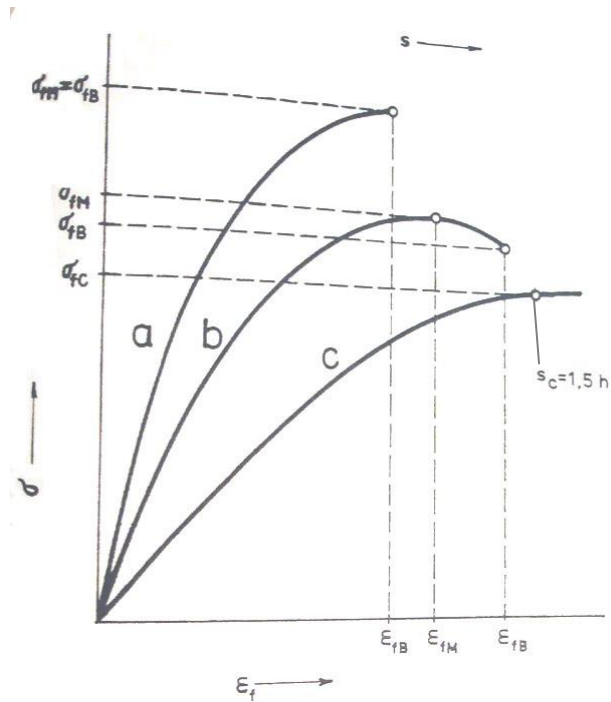
Obr. 21 . Třibodový systém ohybové zkoušky [1]

Rovnoběžnost podpěr je nastavitelná. Poloměry $R_1 = 5\text{ mm} \pm 0,1\text{ mm}$ a $R_2 = 2$ respektive $5\text{ mm} \pm 0,2\text{ mm}$ (pro tloušťky tělesa do 3 a nad 3 mm). [1]

Tab. 6 . Doporučený průběh rychlosti zkoušky

Rychlost [mm/min]	Tolerance [%]
1	± 20
2	± 20
5	± 20
10	± 20
20	± 10
50	± 10
100	± 10
200	± 10
500	± 10

Průběhy napětí v ohybu pro různé typy těles v závislosti na deformaci ohybem a průhybu s. (Obr. 22)



Obr. 22 . Křivky napětí v ohybu [1]

- a - Těleso, jenž se přelomí před mezí kluzu,
- b- Prolomení tělesa před smluvním průhybem s_c
- c- Těleso, jenž nemá mez kluzu a nezlomí se před dosažením s_c

3.2.2 Zkušební tělesa

Návrh ISO R 178 sjednocuje názory na rozměry zkušebních těles pro ohybové zkoušky a navrhuje jako standardní těleso trámek:

Délka $l = 80 \pm 2$ mm nebo více.

Šířka $b = 10 \pm 0,2$ mm

Výška $h = 4 \pm 0,2$ mm

Jiné rozměry než standardní se volí takto:

Délka $l = 20 h$ nebo více

Šířka $b = 2,5 h \pm 0,5$.

Při zkoušení různě tlustých desek se volí zkušební tělesa (Tab. 7). Zkušební tělesa z vrstvených hmot se vyřezávají ve dvou na sebe kolmých směrech.

Tab. 7 . Rozměry a tolerance zkušebních těles pro ohybovou zkoušku

Výška - h [mm]	Šířka – b [mm]	Tolerance	Délka - l [mm]
1 – 3	2,5	±0,5	20 b
3 – 10	10		
10 – 20	20		
20 – 35	35		
35 – 50	50		

Zkušební tělesa jsou připravována dle materiálových norem, nebo pokud jsou lisována nebo vstřikována pak v souladu s ISO 293-395.

Desky mohou být zhotovovány také obráběním dle ISO 2818.

3.2.3 Postup zkoušení materiálu

Zkoušku provádíme dle ISO 291. Změří se šířka zkušebního tělesa a tloušťka zkušebního tělesa na nejbližších 0,01 mm od jeho středu. Vypočteme aritmetický průměr tloušťky h a tělesa s tloušťkou přesahující toleranci ± 0,5 % střední hodnoty se vyloučí a nahradí jinými, vybranými tělesy.

Rozpětí podpěr L se nastaví takto:

$$L = (16 \pm 1)h \quad (29)$$

Vztah (29) neplatí pro jednostranně vyztužená tělesa, kde je třeba zabránit smykové delaminaci. Dále neplatí pro velmi tenká tělesa, kde je nutné zkoušet v silovém rozsahu zkušebního stroje. Nakonec pro poddajné termoplasty, kdy by mohlo dojít ke vtláčování podpěr do tělesa.

Rychlost zkoušky se nastaví dle požadavků zkoušeného materiálu, nebo se vybere první hodnota (Tab. 10). Počet zkoušených těles je nejméně pět.

V průběhu zkoušky (těleso je umístěno symetricky a síla působí uprostřed rozpětí) se znamená velikost síly odpovídajícího průhybu (obvykle automatickým zařízením).

Vznikne křivka síla/průhyb nebo napětí/průhyb (Obr. 24). Z dat se určí napětí, průhyby a deformace. [22]

Napětí v ohybu:

Vypočte napětí v ohybu σ_f ,

$$\sigma_f = 3FL/2bh^2 \quad (30)$$

Modul pružnosti v ohybu:

Pro stanovení modulu pružnosti v ohybu se zjistí průhyby s_1 a s_2 výpočtem:

$$s_1 = \varepsilon_{f1}L^2/6h; \quad s_2 = \varepsilon_{f2}L^2/6h \quad (31)$$

$\varepsilon_{f1} = 0,0005$, $\varepsilon_{f2} = 0,0025$

$$E_f = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}) \quad (32)$$

3.3 Zkouška houževnatosti

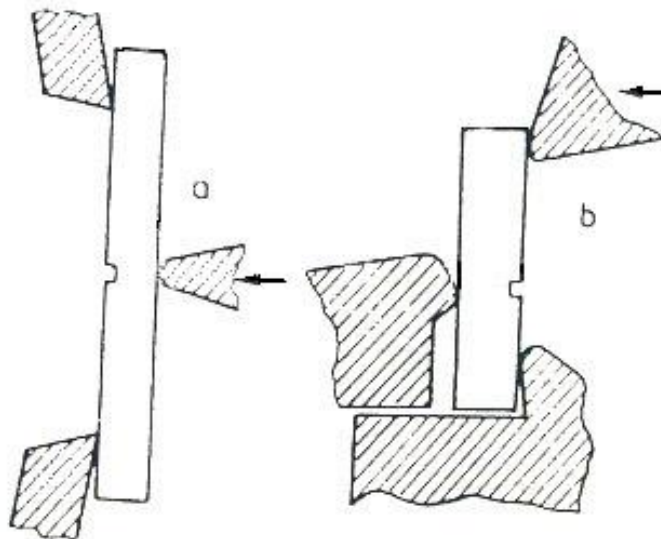
Tato zkouška slouží k určení křehkosti nebo houževnatosti materiálu a k vyšetření jeho chování při krátkodobém zatížení rázem. Získané číselné hodnoty jsou jen hodnoty porovnávací. Houževnatost je schopnost materiálu absorbovat mechanickou energii, jenž působí na materiál a brání tak šíření trhliny. Je to protikladná vlastnost ke křehkosti, nebo-li schopností odolávat křehkému lomu. Houževnatostí může být také deformační práce při tahové zkoušce, až do porušení materiálu zkoušeného tělesa. Velikost deformační práce udává plocha pod křivkou napětí/deformace. energii, potřebnou k porušení nebo přeražení zkušební tělesa při zkoušce (rychlost asi 500 MPa.s⁻¹ [22]), stanoví rázové kladivo. [21]

Rázová zkouška, dle normy, udává rázovou houževnatost a vrubovou houževnatost. Závislost charakteristik na geometrii zkušební tělesa vedla k tzv. Trhací energii G_c , neboli měrnou energii pro vznik nové plochy v tělese, která se pokládá za míru houževnatosti.

Zde se vztahuje lomová houževnatost K_c , neboli kritická hodnota faktoru intenzity napětí K . [22]

3.3.1 Rázová zkouška

Při rázové zkoušce houževnatosti je zkušební těleso namáháno na ohyb v krátkém čase tak, že dojde k přeražení. Tato zkouška se zpravidla používá pro experimentální jednoduchost, ale také pro dobrou korelaci mezi experimentálními hodnotami a provozním chováním materiálu, který se často poruší při mechanickém nárazu. Zkoušky se řídí dle ČSN ISO 179 (64 0612).



Obr. 23. Rázové zkoušky: a - Charpy, b - Dynast

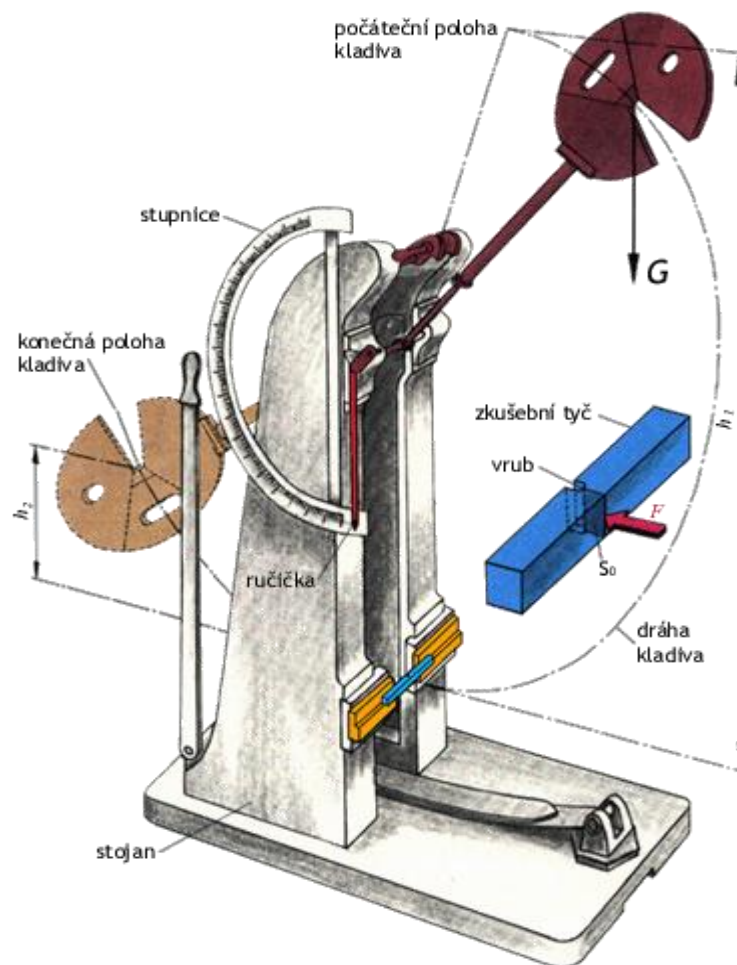
Obvyklá rázová zkouška je známa ve dvou uspořádáních, které jsou znázorněny na Obr. 23 [23]. V prvním případě je zkušební těleso namáháno třibodovým, popřípadě čtyřbodovým, ohybem, tedy jako nosník podepřený na obou koncích, do jehož střední části narazí nos kladiva. Zde se jedná o metodu Charpy. Druhý typ zkoušky se nazývá Dynast (v USA používaná metoda Izod). Zkušební těleso je namáháno na ohyb jako jednostranně vetknutý nosník a stejně jako v uspořádání Charpy se přerazí velmi rychlým nárazem padajícího

kladiva. Unášený ukazatel na stupnici přístroje udává výšku, kde kyvadlo dokmitlo jednak volně, jednak po přeražení tělesa, takže energii spotřebovanou na porušení tělesa je snadné spočítat. Výsledek nám udává energii vztaženou na průřez zkušebního tělesa (popřípadě zmenšený o vrub). Zkušební tělesa jsou hladká, nebo opatřena vrubem.

Při zkoušce je energie přeměněna na energii potřebnou k přeražení tělesa. Větší část energie se rozptýlí viskoelastickými nebo disipačními procesy. Zároveň se část energie přemění na kinetickou energii (akustická emise atd.) [23].

$$W_c = W_i + W_p + W_z + W_k + W_h \quad (33)$$

K přesnějšímu určení materiálu při namáhání rázem je nutné, aby se zkoušky prováděly za různých teplot.



Obr. 24. Zkouška rázem v ohybu - Charpyho kyvadlové kladivo

3.3.2 Rázová a vrubová houževnatost

Rázová houževnatost je měřítkem náchylnosti materiálu k lomu při rázovém namáhání. Je vyjádřena množstvím práce (energie) spotřebované na přeražení normalizované zkušební tyčinky. Ve sklovitém stavu plastů je rázová houževnatost nízká, v oblasti teploty skelného přechodu T_g prudce roste.

Vrubová houževnatost se měří stejným způsobem, ale zkušební tyčinka je opatřena vrubem na straně tahového napětí. Při rázu vznikne ve vrubu velká koncentrace napětí, která usnadní vznik lomové trhliny. Vrubová houževnatost je ve sklovitém stavu rovněž nízká a roste prudce při vyšší teplotě než rázová houževnatost. Tento rozdíl je způsoben vyšší deformační rychlostí ve vrubu, a tedy zdánlivě křehčím chování plastu při zkoušce vrubové houževnatosti.

3.3.3 Zkušební vzorky pro rázovou a vrubovou houževnatost

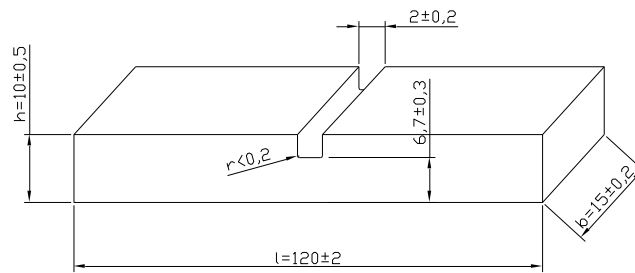
Pro zkoušky se dle ISO R 179 používají předepsaná tělesa, pro rázovou i vrubovou houževnatost (Tab. 8). Tělesa z vrstevnatých hmot mají tloušťku 10 mm.

Tab. 8 . Rozměry zkušebních těles

Zkušební těleso	Délka l [mm]	Šířka b[mm]	Tloušťka h[mm]	Vzdálenost podpěr [mm]
velké	120	15	10	70
střední	80	4	10	70
malé	50	6	4	40

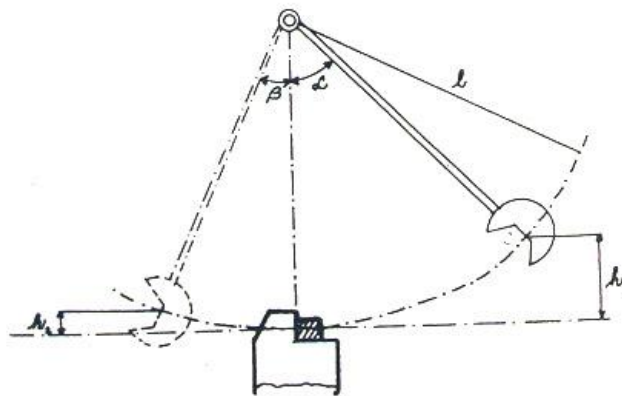
Pro zkoušku vrubové houževnatosti je, navíc, zkušební těleso, opatřeno vrubem, tvaru písmene U. Vruby se frézují nejčastěji do hloubky 3,3 mm o šířce 2mm se zaoblením u kořene 0,2. U malých těles jsou vruby menší (Obr. 25). [23]

U metody Izod má těleso rozměry 63,5 x 12,7 x tloušťka. Tvar vrubu je písmene V. [22]



Obr. 25. Zkušební těleso pro vrubovou houževnatost

3.3.4 Rázová a vrubová houževnatost metodou Charpy



Obr.26. Průběh rázové zkoušky pomocí Charpyho kladiva

Při provádění zkoušky je zkušební tyč uložena ve dvou opěrách. Přeražení tyče se děje úderem nosu padajícího kyvadlového kladiva. Provádí se tzv. Charpyho kladivem (Obr. 26). Kyvadlo, které bývá okolo osy uložené v stojanu, je zdviženo do horní polohy, čímž se nahromadí určitá energie. Spuštěním kyvadla se tato energie uvolní. Kladivo narazí ve své spodní poloze na zkušební tělísko, které je uloženo napříč dráhy letícího kyvadla, tím se část jeho energie spotřebuje na přeražení zkušební tyče. Zbývající energie v kyvadlu působí výkyv na druhou stranu. Kyvadlové kladivo bývá opatřeno stupnicí, na které se absorbovaná energie W (spotřebovaná práce) odečítá přímo. Rázová energie jednotlivých výměnných kladiv je 0,49; 0,98; 3,92; 14,71; 49,03 Nm/J. Rázová houževnatost a_{cU} zkušebních těles

bez vrubu je kinetická energie kyvadlového rázového kladiva, spotřebovaná na přeražení zkušebního tělesa bez vrubu, vztažená na původní plochu jeho příčného průřezu.

$$a_{cU} = \frac{W}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad (34)$$

Rázová houževnatost zkušebních těles opatřených vrubem, tj. vrubová houževnatost A_{cN} je hodnota získaná na zkušebních tělesech zeslabených vrubem, vztažených na průřez po odečtení hloubky vrubu.

$$a_{cN} = \frac{W}{b_k \cdot h} \cdot 10^3 \quad (35)$$

Při zkoušce se tělíska ukládají tak (vrubová houževnatost), aby byl vrub v tahové oblasti, tj. na opačné straně tělesa, kde je provedena rázová deformace. U homogenních materiálu by rázová i vrubová houževnatost měla být přibližně stejná. Vliv vrubu je značný, ve skutečnosti je vrubová houževnatost 5 – 10 x nižší než rázová (vliv vrubového napětí). [23]

3.3.5 Metoda Izod

Zkouška se liší od metody Charpy způsobem upnutí zkušebního tělesa,. Tělesa s vrubem se uchycují pevně a přerážejí se ze stejné strany jako mají vrub.

Nevýhodou zkoušky je, že přeražená půlka tělesa brání kladivu v další cestě a část energie se spotřebuje na jeho odmrštění, to se projeví v nižších naměřených hodnotách. Pro získání správné hodnoty se provádí slepý pokus s kyvadlem, na kterém je umístěna přeražená část zkušebního tělesa. Z rozdílu této hodnoty a hodnoty získané s volným kyvadlem se získá potřebná energie na odmrštění vzorku, která se pak odečítá od hodnoty získané na přeražení. Výpočet se v případě provede. [23]

$$a_n = \frac{W - (W_o - W_z)}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad (36)$$

3.3.6 Metoda Dynastat

Ke stanovení rázové, respektive vrubové houževnatosti se pro menší zkušební tělíska používá přístroje Dynastat, který má kladiva s energiemi 0,49; 0,98; 1,96; 3,92 Nm/J. Zkušební tělesa o délce 15 mm, šířce 10 mm a tloušťce v rozsahu 1,5 – 4,5 mm se přerážejí obdobně jako u metody Izod systémem vetknutého trámce.

Způsob výpočtu je obdobný jako u metody Charpy. Metoda je výhodná hlavně tím, že zkušební tělíska spotřebují málo hmoty a lze je připravit z destiček, nebo přímo z výrobku, vyříznutím předepsaného tvaru. [23]

Pro některé aplikace lze použít i jiné, než již výše zmíněné, metody. Například ptáčnickovu metodu pro hodnocení houževnatosti fóliových pásků, namáhaných dynamicky v tahu.

3.3.7 Tvorba lomu

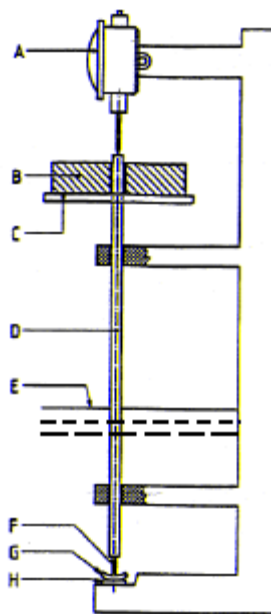
V materiálu se při lomu vytváří lomová plocha. Lom označujeme jako rozpad materiálu, vyvolaného vnější silou. Lom neprobíhá naráz v celém objemu (kromě několika výjimek), ale postupně. Je uskutečněn iniciací a tvorbou zárodků porušení, jejich růstem a zvětšováním trhliny, vede ke konečnému rozpadu materiálu, za vzniku nového povrchu. Samotné porušení soudržnosti materiálu je vyvoláno mechanickým napětím. Mechanické vlastnosti polymerních materiálů závisí na její struktuře. Obecně lze vypovědět, že nedestruktivní mechanické charakteristiky (modul pružnosti), jsou spíše v celém objemu integrálního charakteru, zatímco pevnostní vlastnosti (pevnost a houževnatost) jsou citlivé na přítomnost nepravidelností v materiálu (trhliny). Vlastnosti materiálu nám ovlivňuje také čas, teplota a prostředí. [24]

3.4 Tepelná odolnost (TMA)

Každý polymer má svou tepelnou oblast použití, což bude záviset na jeho struktuře. Lineární polymery budou citlivější na tepelné změny než síťované. Zkoušení odolnosti materiálů se provádí dle:

3.4.1 Tepelná odolnost podle Vicata

Odolnost za tepla podle Vicata (dle ČSN EN ISO 306) je teplota, vyjádřená ve °C, při které se standardní jehla, (se zakalené oceli), kruhového průřezu 1 mm² vtlačí do zkoušeného materiálu do hloubky 1 mm, za předepsaných podmínek zkoušky. Účelem zkoušky je stanovení teploty, při které nastává znatelné měknutí polymerů, za předpokladu, že neobsahují vyztužené materiály, jako je textil, které zabraňují vniknutí jehly do materiálu. Materiál je při zkoušení v tepelné lázni s vhodným médiem. Celkový tlak, jenž působí na jehlu, se pohybuje od 0,1 MPa do 0,5 MPa. Na stupnici teploměru se odečítá teplota, při které se jehla vtlačí do zkušební tělesa do hloubky 1 mm. [23]



Obr.27. Schéma přístroje podle Vicata

A- číselníkový úchylkoměr, B- výměnné závaží, C- plošina pro závaží, D- tyč, E- hladina kapaliny, F- jehla, G- zkušební těleso, H-podpěra

3.4.2 Tepelná odolnost podle Martense

Tvarová stálost za tepla, podle Martense (ČSN 64 0144), je definována teplotou ve °C, při které dosáhne průhyb zkušební tělesa smluvní velikosti. Velikost průhybu odpovídá poklesu ramene páky o 6 mm ve vzdálenosti 240 mm od osy zkušební tyče. Zkušební těleso je namáháno ohybovým momentem 5 MPa. Tato zkouška se provádí u tvrzených pryskyřic, polyesterových laminátů nebo plastomerů, obsahujících vlákna či jiná anizotropní plniva. [21]

3.4.3 Tepelná odolnost dle ISO / R 75

Tato metoda používá jako míru odolnosti teplotu, při které dojde k průhybu zkušební tyče konstantním zatížením (varianta A - 1,85 a varianta B - 0,46 MPa). Korekce na různou výšku zkušebních těles je eliminován prohnutím v rozsahu 0,21 až 0,33 mm. Zahřívání je prováděno opět v kapalinové lázni. [23]

3.4.4 Stanovení bezpečnosti proti ohni

Při zkoušce stanovení bezpečnosti proti ohni se vystaví jednou stranou vodorovně upevněná normovaná tyč plameni Bussenova hořáku po dobu 1 min. Otvor hořáku má mít průměr 9 mm. Výška plamene má být u svisle stojícího hořáku 10 cm. Zhodnocení se provádí podle tří stupňů:

Stupeň 0: Tyč hoří po odpálení plamene dále více než 15 s.

Stupeň 1: Tyč hoří dále méně než 15 s.

Stupeň 2: Tyč se v plameni nezapálí.

3.5 Dynamická zkouška pro stanovení dynamických veličin (DMA)

3.5.1 Stanovení veličin E^* , E' , E'' a $\tan \delta$

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jedna z nejcitlivějších technik schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu. Podstata metody DMA je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Metoda odděluje viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu (E^*): reálná část, která reprezentuje elastický modul (E') a imaginární část, která představuje útlumovou nebo viskozitní složku (E''). Celkový tzv. komplexní modul je $E^* = E' + iE''$. Tato separace měření do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu: elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie).

$$\begin{aligned} E' &= (\sigma_0/\varepsilon_0) \cdot \cos \delta \\ E'' &= (\sigma_0/\varepsilon_0) \cdot \sin \delta \end{aligned} \quad (37)$$

Základem přístroje jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních čepech, umístěných blízko středu ramen. Čepy jsou vysoce přesné torzní pružiny. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence (0,1 – 10 Hz) závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení umožňuje jak izotermní měření tak měření při změně teploty, obvykle od –150 do 500 °C.

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek.

K určení průběhu modulu a ztrátového činitele $\tan \delta$ je možno aplikovat dvě různé metody. První metoda je přímé určení modulu z amplitudy kladné a záporné půlvlny síly a deformace. Druhá metoda je založena na zcela odlišném principu – data se zpracují pomocí transformace a výsledkem je průběh modulu a ztrátového úhlu v závislosti na teplotě nebo čase pro každou harmonickou složku.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} \quad (38)$$

Pomocí DMA můžeme charakterizovat polymerní materiál závislostí modulu a útlumu nebo-li ztrátového úhlu na teplotě popřípadě na čase. Tím poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metoda DMA je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech.

DMA lze použít k určení:

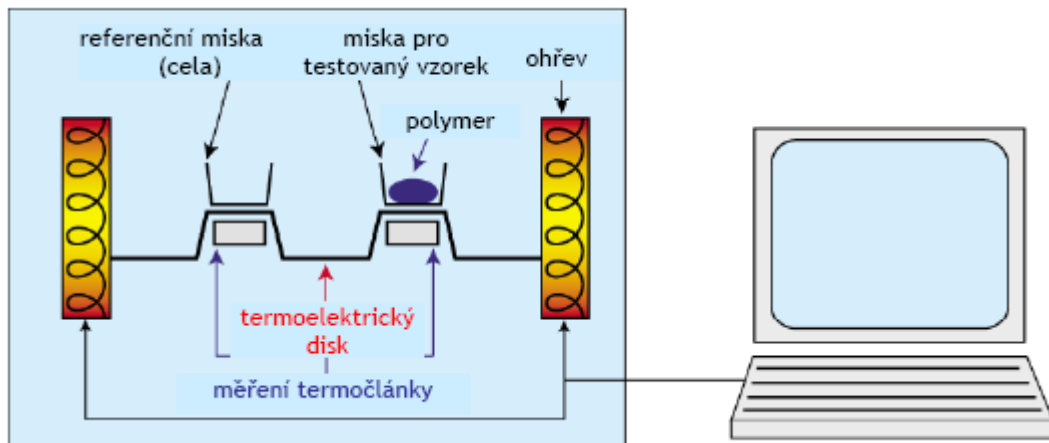
- teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost)
- tečení metodou creepu (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení)
- stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesítní
- dlouhodobou teplotní stabilitu (stárnutí materiálu)

3.6 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

Nejpoužívanější zkušební metodou v laboratoři tepelných vlastností je metoda diferenciální mikrokolorimetrie (DSC), která umožňuje stanovení významných termodynamických parametrů testovaných materiálů, například na přístroji Pyris 1 DSC firmy Perkin Elmer, v teplotním intervalu -20°C až $+600^{\circ}\text{C}$. Jedná se o především o stanovení:

- Teploty tání a krystalizace
- Teploty skelného přechodu
- Entalpie jednotlivých fyzikálních přechodů
- Hodnoty krystalinity
- Měrné tepelné kapacity

dále o sledování kinetiky krystalizace, studium síťování nebo vytvrzování, hodnocení procesu degradace materiálů, posuzování tepelně-mechanické historie vzorků a řady dalších významných materiálových charakteristik.



Obr.28. Schéma principu metody DSC

Principem je dobře známá metoda měření tepelného toku. Tato metoda měří teplotní rozdíly mezi vzorkem a referencí. Známe-li tepelný odpor mezi pecí a vzorkem a referencí, tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku je úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem.

Metoda DSC nachází uplatnění i při hodnocení výrobků pro stavebnictví, zejména trubek a ochranných materiálů, u kterých se určuje termooxidační stabilita, jako doba, po kterou daný materiál v kyslíkové atmosféře, při zahřívání, nepodléhá oxidaci.

Cíle pro praktickou část:

Cílem diplomové práce je prokázat vliv ozařování na mechanické a teplotní vlastnosti polyamidů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POPIS PŘÍPRAVY A MĚŘENÍ VZORKŮ

Pro přípravu vzorků byl použit polyamid FRIANYL B 63 VN (neplněný), FRIANYL B 63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem) a polyamid FRIANYL A 63 VN (neplněný), FRIANYL A 63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem) ve formě granulátu.

Zkušební tělíska ve tvaru tyčinek a „lopatek“ se zhotoví vstřikováním (granulovaného PA). Připravená zkušební tělíska byla ozářena dávkou 100 kGy ve firmě BGS Beta-Gamma Service GmbH & Co. KG, Industriestraße 9, Saal am Donau, Deutschland. Zde byla také provedena gelová metoda stupně sesíťování. Firma byla nápomocna při zkoušce termomechanické analýzy odolnosti materiálu dle Vicata.

Vzorky, které byly ozářené i neozářené, následně podstoupily sérii měření pro zjištění daných vlastností. Byly provedeny následující zkoušky Zkouška tahem, ohybem, rázové houževnatosti, DSC (Diferencialní registrační kalorimetrie), DMA (Dynamicko-mechanická analýza), TMA (Termo-mechanická. analýza).

Následovalo vyhodnocení vztahů mezi vzorky ozářenými, neozářenými a vlivem plniva.

4.1 Vlastnosti použitých druhů materiálu

Vlastnosti materiálů jsou uvedeny v příloze v materiálových listů.

4.1.1 FRIANYL B63 VN (polyamid 6)

Teplota pro zpracování: 240- 270°C

Teplota formy: 60-80°C

Pro lepší plastifikaci je zvýšený tlak uvnitř plastikační jednotky výhodnější. Doporučený klesající teplotní profil od trysky ke vstupní násypce.

Doporučená dávka ozařování je 100 kGy.

4.1.2 FRIANYL B63 WGV30 (polyamid 6+30%SV)

Teplota pro zpracování: 240- 270°C

Teplota formy: 60-80°C

Pro lepší plastifikaci je zvýšený tlak uvnitř plastikační jednotky výhodnější. Doporučený klesající teplotní profil od trysky ke vstupní násypce.

Doporučená dávka ozařování je 100 kGy.

4.1.3 FRIANYL A63 VN (polyamid 66)

Teplota pro zpracování: 260- 280°C

Teplota formy: 60-80°C

Pro lepší plastifikaci je zvýšený tlak uvnitř plastikační jednotky výhodnější. Doporučený klesající teplotní profil od trysky ke vstupní násypce.

Doporučená dávka ozařování je 100 kGy.

4.1.4 FRIANYL A63 WGV30 (polyamid 66+30%SV)

Teplota pro zpracování: 260- 280°C

Teplota formy: 60-80°C

Pro lepší plastifikaci je zvýšený tlak uvnitř plastikační jednotky výhodnější. Doporučený klesající teplotní profil od trysky ke vstupní násypce.

Doporučená dávka ozařování je 100 kGy.

4.2 Zpracování materiálu

Pro výrobu zkušebních vzorků byl použit vstřikovací stroj ARBURG 420C Allrounder Advanced.



Obr. 29 . Vstřikovací stroj Demag- argotech

Pro výrobu zkušebních vzorků byla použita dvounásobná forma. Forma má dutiny ve tvaru zkušební lopatky (Obr.14b) a obdélníkové tyčinky (rozměry $b = 10 \pm 0,5$ mm, $h = 4 \pm 0,2$ mm, $l = 80 \pm 2$ mm). Rozměry dutiny ve formě jsou v přesnosti $\pm 0,02$.

Tab.9. Parametry nastavení stroje při vstřikování

Parametr	neplněný PA 6 FRIANYL B 63 VN	plněný PA 6 FRIANYL B 63 VN GV
Plnicí oblast [°C]	40	40
Vstupní oblast [°C]	230	240
Přechodová oblast [°C]	250	255
Výstupní oblast [°C]	260	270
Tryska [°C]	270	280
Vstřikovací tlak [MPa]	80	90
Rychlost vstřikování [mm/s]	50	50
Dotlak [MPa]	8	10
Chlazení formy [s]	40	45
Teplota formy [°C]	60	60

Parametr	neplněný PA 6.6 FRIANYL A 63	plněný PA 6.6 FRIANYL A 63 VN GV
Plnicí oblast [°C]	40	40
Vstupní oblast [°C]	230	240
Přechodová oblast [°C]	250	255
Výstupní oblast [°C]	260	270
Tryska [°C]	270	280
Vstřikovací tlak [MPa]	80	90
Rychlost vstřikování [mm/s]	50	50
Dotlak [MPa]	8	10
Chlazení formy [s]	40	45
Teplota formy [°C]	60	60

4.3 Ozáření a gelová zkouška materiálu

4.3.1 Ozáření daných vzorků

Frianyl A63 VN (neplněný), Frianyl A63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem), Frianyl B63 VN (neplněný) a Frianyl B63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem) byly ozařovány β (elektronovým) zářením: dne 23. 04. 2007

BGS- číslo zakázky: 272-01238-01

Energií 10 MeV

Dávkou 100 kGy pro všechny čtyři typy PA

4.3.2 Gelová analýza stupně sesíťování

Frianyl A63 VN (neplněný), byl při dávce ozařování 99kGy zjištěn stupeň sesíťování 56,6 %.

100 kGy = 56,6 %

Frianyl A63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem), byl při dávce ozařování 99kGy zjištěn stupeň sesíťování 76,8 %.

100 kGy = 76,8 %

Frianyl B63 VN (neplněný), byl při dávce ozařování 99kGy zjištěn stupeň sesíťování 67,4 %.

100 kGy = 67,4 %

Frianyl B63 VN GV 30 (plněný 30% skelným vláknem), byl při dávce ozařování 99kGy zjištěn stupeň sesíťování 78,9 %.

100 kGy = 78,9 %

Popis gelové analýzy:

Byla provedena navážka 1g ozářeného materiálu ionizačním zářením, která se navázila s přesností na tři desetinná místa. Pro PA není potřeba použít rozpouštědlo. Dojde k rozpuštění amorfni části polyamidu, sesít'ovaná část se nerozpouští. Ochlazený zbytek se opět zváží na tři desetinná místa a porovná s původní hmotností navážky. Výsledek je uváděn v procentech jako stupeň sesít'ování.

4.4 Vyhodnocování výsledků měření

Při statistickém vyhodnocení výsledků měření byly použity následující vztahy:

Aritmetický průměr: „ \bar{x} “ (výběrový) s n jednotlivých výsledků x_i ($i = 1, 2, 3 \dots n$) je suma výsledků dělena jejich počtem n:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (39)$$

Rozptyl: „ s^2 “ Je vhodný pro zjišťování řady n hodnot náhodného výběru se suma čtverců odchylek jednotlivých hodnot od aritmetického průměru dělí tzv. počtem stupňů volnosti $f = n - 1$.

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (40)$$

Směrodatná odchylka: „ s “ Absolutní hodnota druhé mocniny

$$s = \sqrt{s^2} \quad (41)$$

Variační koeficient: „ v “ Relativní rozptýlení náhodného výběru, jenž je charakterizován hodnotou směrodatné odchylky podělené aritmetickým průměrem, vyjádřenou v procentech

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (42)$$

Střední kvadratická chyba aritmetického průměru: „ $\bar{\sigma}$ “ Využití pro hodnocení přesnosti měření se vychází ze střední kvadratické chyby „ σ “ podělenou mocninou s „ n “ měření.

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (43)$$

Střední pravděpodobná chyba: „ \bar{g} “ udává takovou hodnotu chyby, při které je 50% pravděpodobnost, že se hodnota přesná neliší od aritmetického průměru více, než o tuto hodnotu a uvádí se za aritmetickým průměrem ve tvaru: $x \pm \bar{g}$

$$\bar{g} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (44)$$

Průměrná chyba:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n\sqrt{n-1}} \quad (45)$$

4.5 Tahová zkouška

Tahová zkouška je prováděna na univerzálním stroji Zwick 1456 s čelistmi pro tahovou zkoušku. [26]



Obr.30. Zwick 1456

Technické parametry stroje:

Rozsah zkušební síly: 0,02 N – 10 kN

Rychlost posuvu příčnicku: 0,001 – 1500 mm/min

Odchylka v závislosti na zkušební rychlosti: 1% - 0,3%

Testovací prostor (výška x šířka): 1160 mm x 420 mm

Rozměry: 1284 x 630 x 500 mm

Hmotnost: 185 kg

Použití: Univerzální program pro zkoušky tahem, tlakem a ohybem je vhodný pro:

- zkoušky tahem a tlakem plastů, textilu, pěnových materiálů, vlákniny zpevněných kompozitů, laminátů, papíru, lepenky a dřeva.
- zkoušky tahem a tlakem kovů.
- zkoušky tří a čtyřbodovým ohybem pro všechny typy materiálů.

Vyhodnocovací SW: Test Xpert Standart

Popis postupu měření:

Změřit rozměry vzorku ve tvaru lopatky (šířku b a výšku h) digitálním posuvným měřidlem (přesnost 0,01 mm). Spustit program, jenž ovládá trhací zařízení. Upnutí vzorku ve tvaru tyčinky do čelistí trhacího stroje. Nastavení parametrů stroje jako rychlost posuvu, způsob vyhodnocení a spuštění stroje. Program vyhodnotí parametry a vytvoří graf měření.

4.5.1 Vlastní tahová zkouška

Zkouška je prováděna dle normy ČSN EN ISO 527-1, 527-2. Rozměry Obr.21b.

1) Pro teplotu okolí 23°C

Naměřené skutečné rozměry vzorku – měřený obdélníkový průřez

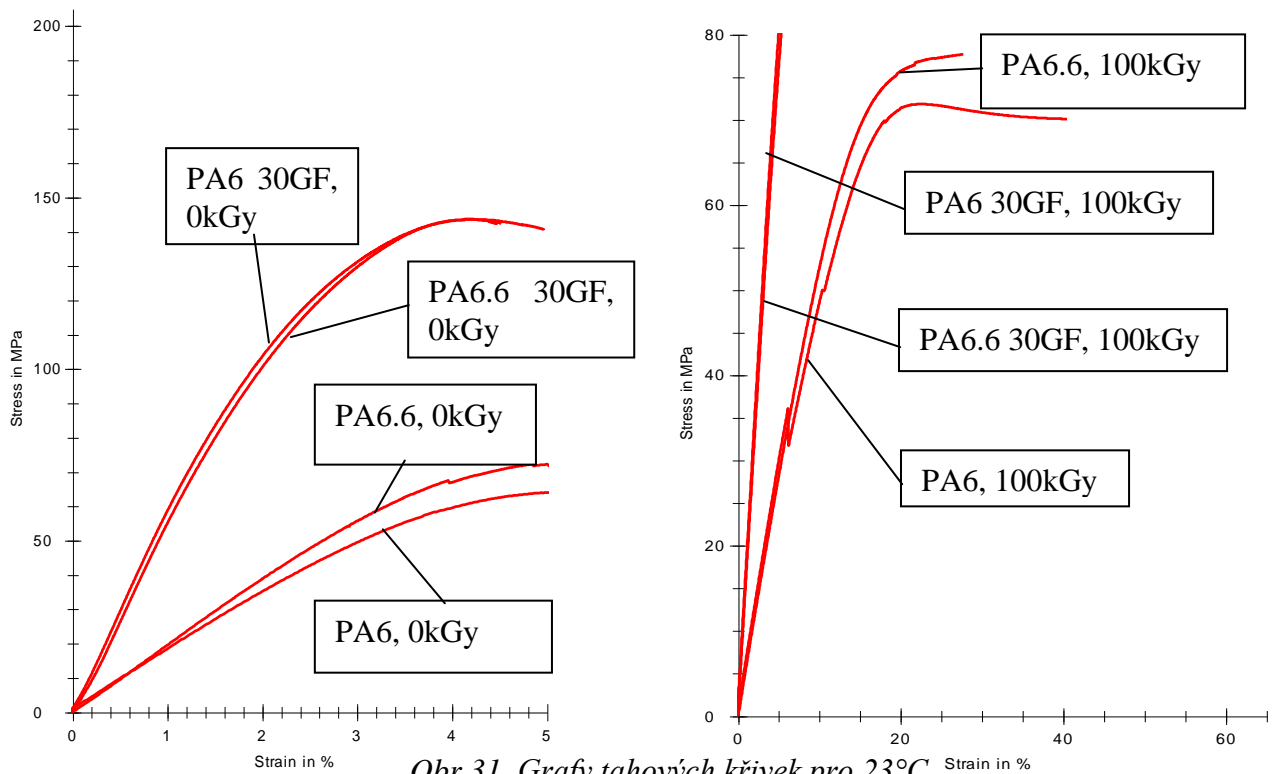
Rozměr neplněné: b - 10,02 mm, h - 3,92 mm

Rozměr plněné: b - 10,05 mm, h - 3,88 mm

Pro neplněný polyamid byla zvolena rychlost posuvu příčnicku: **10 mm/min**

Pro plněný polyamid byla zvolena rychlost posuvu příčnicku: **5 mm/min**

Výsledky měření tahové zkoušky pro 23°C



Obr.31. Grafy tahových křivek pro 23°C

Vyhodnocení výsledků měření:

PA 6, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	60,98	59,68	1662,80	4,81	10,70	7,38
s směrodat.odchylka	6,91	7,12	61,34	1,05	18,35	12,89
v variační korelace	11,32	11,93	3,69	21,83	171,57	174,70
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	2,18	2,25	19,40	0,33	5,80	4,08
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	1,46	1,50	12,93	0,22	3,87	2,72
η průměrná chyba	1,53	1,74	14,06	0,28	3,47	2,44

PA 6.6, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	67,73	67,44	1839,16	4,24	4,40	3,09
s směrodat.odchylka	6,31	6,97	103,97	0,92	1,34	0,94
v variační korelace	9,32	10,34	5,65	21,79	30,44	30,42
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	2,00	2,20	32,88	0,29	0,42	0,30
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	1,33	1,47	21,92	0,19	0,28	0,20
η průměrná chyba	1,59	1,71	27,71	0,22	0,29	0,20

PA 6 30GF, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	143,55	141,53	5282,50	4,24	4,69	3,29
s směrodat.odchylka	0,39	1,77	455,07	0,05	0,21	0,15
v variační korelace	0,27	1,25	8,61	1,14	4,44	4,49
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,12	0,56	143,91	0,02	0,07	0,05
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,08	0,37	95,94	0,01	0,04	0,03
η průměrná chyba	0,10	0,45	117,19	0,01	0,06	0,04

PA 6.6 30GF, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	143,44	142,44	5172,81	4,08	4,35	3,05
s směrodat.odchylka	0,91	0,92	368,98	0,05	0,19	0,13
v variační korelace	0,64	0,64	7,13	1,22	4,30	4,25
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,29	0,29	116,68	0,02	0,06	0,04
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,19	0,19	77,79	0,01	0,04	0,03
η průměrná chyba	0,21	0,23	91,20	0,01	0,05	0,03

PA 6, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	63,85	63,50	634,92	15,40	3,80
s směrodat.odchylka	10,05	9,73	220,90	6,85	2,65
v variační korelace	15,74	15,32	34,79	44,46	69,67
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	4,49	4,35	98,79	3,06	1,19
$\bar{\sigma}$ pravděpodob. chyba	3,00	2,90	65,86	2,04	0,79
η průměrná chyba	4,36	4,22	78,37	2,83	0,90

PA 6.6, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	76,12	76,12	600,61	22,45	4,50
s směrodat.odchylka	1,30	1,30	7,72	3,59	0,72
v variační korelace	1,71	1,71	1,29	16,01	16,02
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,58	0,58	3,45	1,61	0,32
$\bar{\sigma}$ pravděpodob. chyba	0,39	0,39	2,30	1,07	0,21
η průměrná chyba	0,54	0,54	2,75	1,42	0,28

PA 6 30GF, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	165,76	165,59	1671,08	16,88	3,45
s směrodat.odchylka	0,72	0,59	222,84	1,40	0,29
v variační korelace	0,43	0,36	13,34	8,32	8,25
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,32	0,26	99,66	0,63	0,13
$\bar{\sigma}$ pravděpodob. chyba	0,21	0,18	66,44	0,42	0,08
η průměrná chyba	0,26	0,21	83,94	0,53	0,09

PA 6.6 30GF, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_{Rm} [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	165,31	165,08	1670,20	17,07	3,49
s směrodat.odchylka	2,20	2,14	117,11	0,39	0,12
v variační korelace	1,33	1,29	7,01	2,30	3,54
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,98	0,96	52,37	0,18	0,06
$\bar{\sigma}$ pravděpodob. chyba	0,66	0,64	34,92	0,12	0,04
η průměrná chyba	0,76	0,74	42,58	0,13	0,04

Závěr:

Hlavní hodnoty meze pevnosti a modulu pružnosti u tahové zkoušky naměřené při **teplotě 23°C** jsou tyto:

Mez pevnosti „**Rm**“ a Modul pružnosti v tahu „**E**“ pro:

PA 6, 0kGy: 61 ± 2 MPa a 1663 ± 19 MPa

PA 6, 100kGy: 64 ± 4 MPa a 635 ± 99 MPa

PA 6 30GF, 0kGy: 144,0 ± 0,1 MPa a 5283 ± 144 MPa

PA 6 30GF, 100kGy: 166,0 ± 0,3 MPa a 1671 ± 100 MPa

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „**Rm**“ **zvýší** o 3 MPa a „**E**“ **sníží** o 1028 MPa, což představuje změnu naměřené hodnoty o **62 %**, **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 22 MPa vyšší hodnota „**Rm**“, což představuje cca 15 % navýšení. Naopak došlo k výraznému poklesu „**E**“ o 3611 MPa (cca 216 %).

Mez pevnosti „**Rm**“ a Modul pružnosti v tahu „**E**“ pro:

PA 6.6, 0kGy: 68 ± 2 MPa a 1839 ± 33 MPa

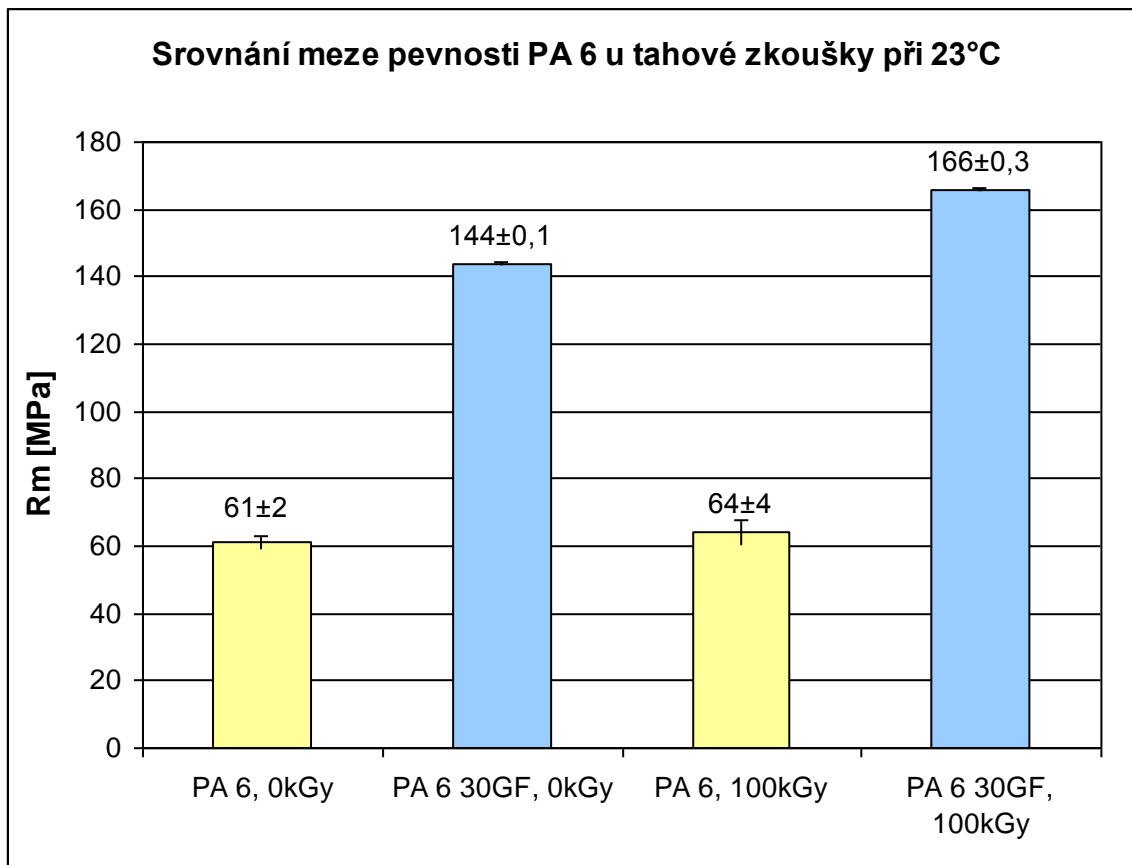
PA 6.6, 100kGy: 76,0 ± 0,6 MPa a 601 ± 3 MPa

PA 6.6 30GF, 0kGy: 143,0 ± 0,3 MPa a 5173 ± 112 MPa

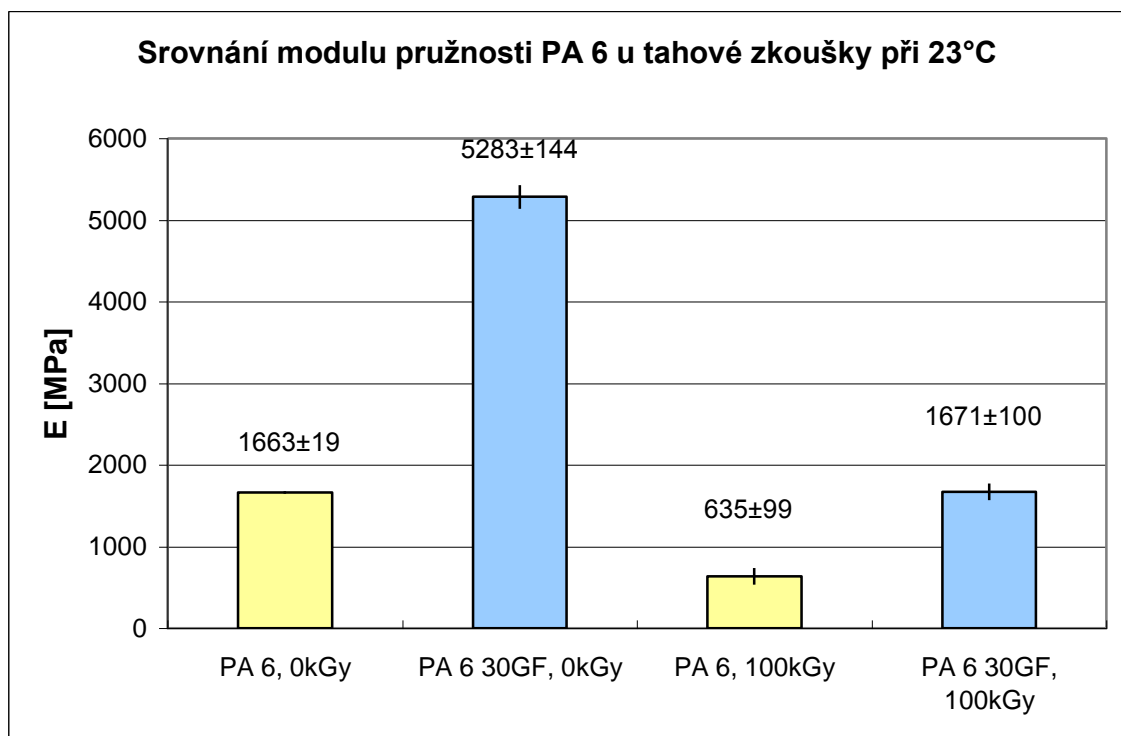
PA 6.6 30GF, 100kGy: 165 ± 1 MPa a 1670 ± 52 MPa

Při porovnání ozářeného 100 kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „**Rm**“ **zvýší** o 8 MPa a „**E**“ **sníží** o 1238 MPa, což představuje změnu naměřené hodnoty o **205 %**, **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 22 MPa vyšší hodnota „**Rm**“, což představuje cca 15 % navýšení. Naopak došlo k výraznému poklesu „**E**“ o 3611 MPa (cca 210 %).

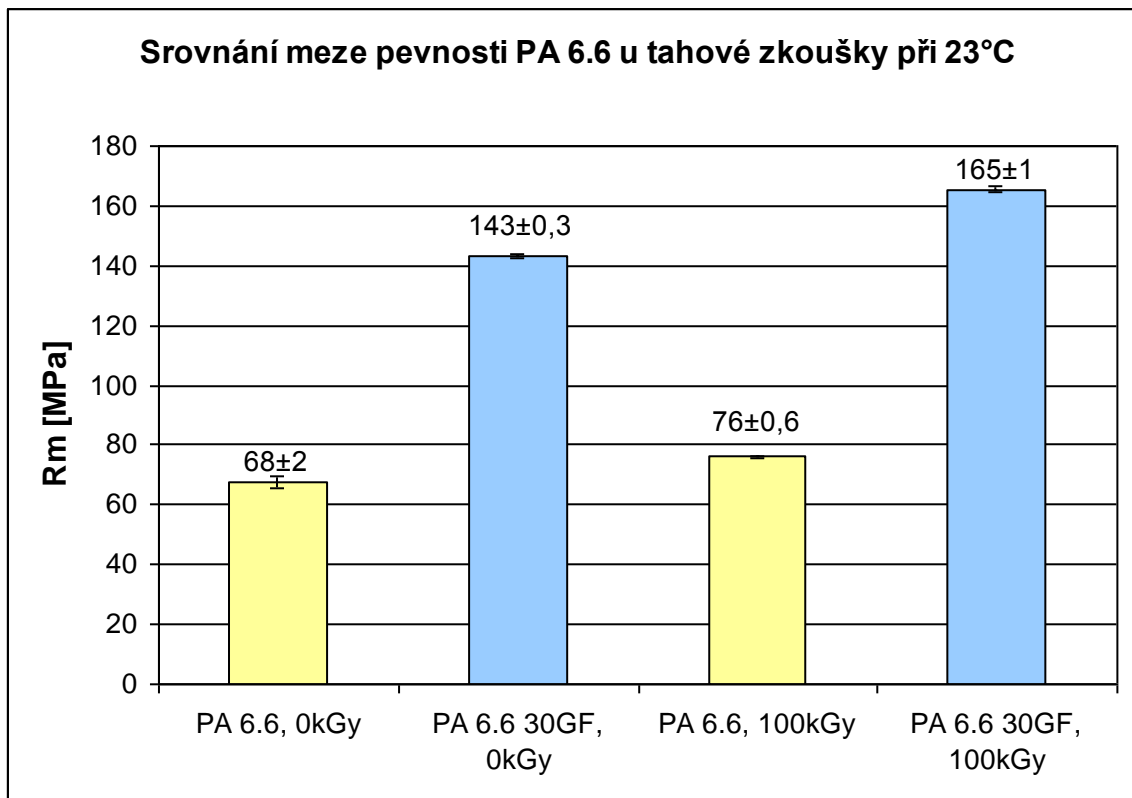
Porovnáním jednotlivých neplněných a plněných polyamidů bylo zjištěno, že nejlepších vlastností dosáhly plněný neozářený PA 6 a PA 6.6, jejichž vlastnosti byly takřka shodné.



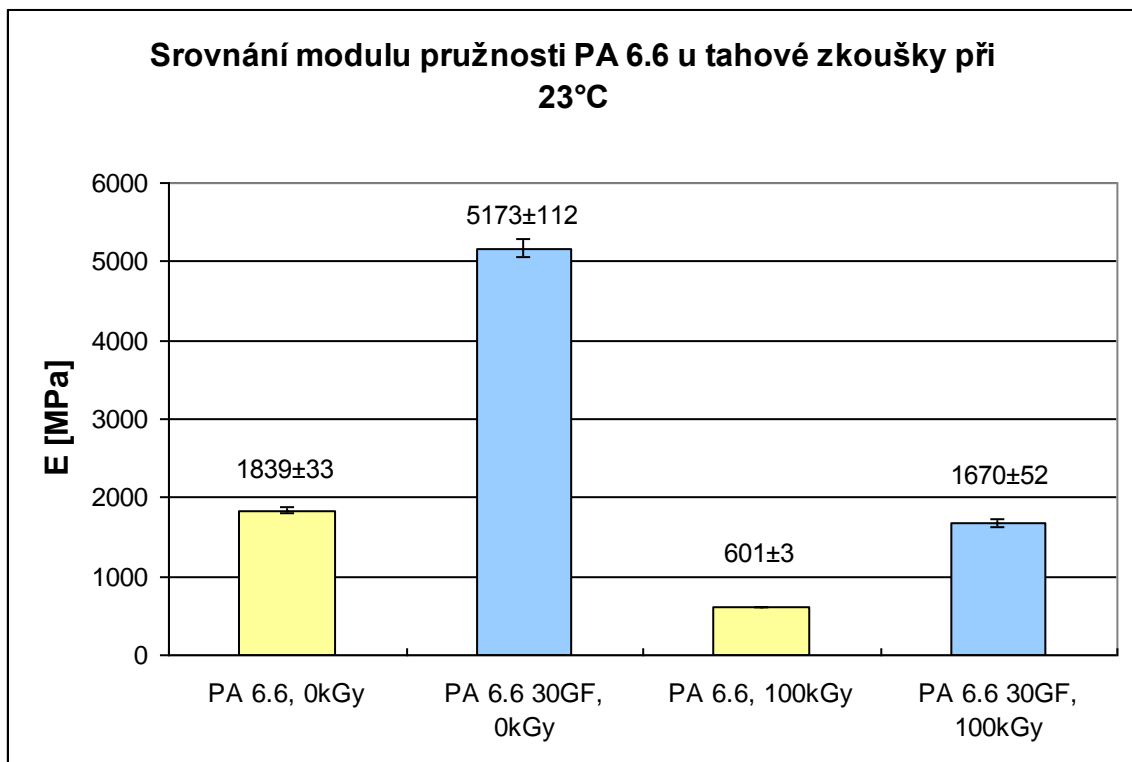
Obr.32. Graf srovnání meze pevnosti PA 6 u tahové zkoušky při 23°C



Obr.33. Graf srovnání modulu pružnosti PA 6 u tahové zkoušky při 23°C



Obr.34. Graf srovnání meze pevnosti PA 6.6 u tahové zkoušky při 23°C



Obr.35. Graf srovnání modulu pružnosti PA 6.6 u tahové zkoušky při 23°C

4.6 Ohybová zkouška

Zkouška je prováděna na univerzálním stroji Zwick 1456 s čelistmi pro ohybovou zkoušku.

Technické parametry jsou uvedeny v kapitole 4.6. [27]



Obr.36. Zwick 1456

Popis postupu měření:

Změřit rozměry tyčinky (šířku b a výšku h) digitálním posuvným měřidlem (přesnost 0,01 mm). Spustit program, jenž ovládá zařízení. Položení vzorku volně na podpěry (rozteč 64 mm) ohybového zařízení. Přijetí horním příčnickem s upevněným zařízením pro ohyb těsně ke zkoušenému vzorku. Nastavení parametrů stroje jako rychlost posuvu, způsob vyhodnocení a jeho spuštění. Program vyhodnotí parametry a vytvoří graf měření.

4.6.1 Vlastní ohybová zkouška

Zkouška byla prováděna dle normy ISO 178.

1) Pro teplotu okolí 23°C

Naměřené skutečné rozměry vzorku – měřený obdélníkový průřez

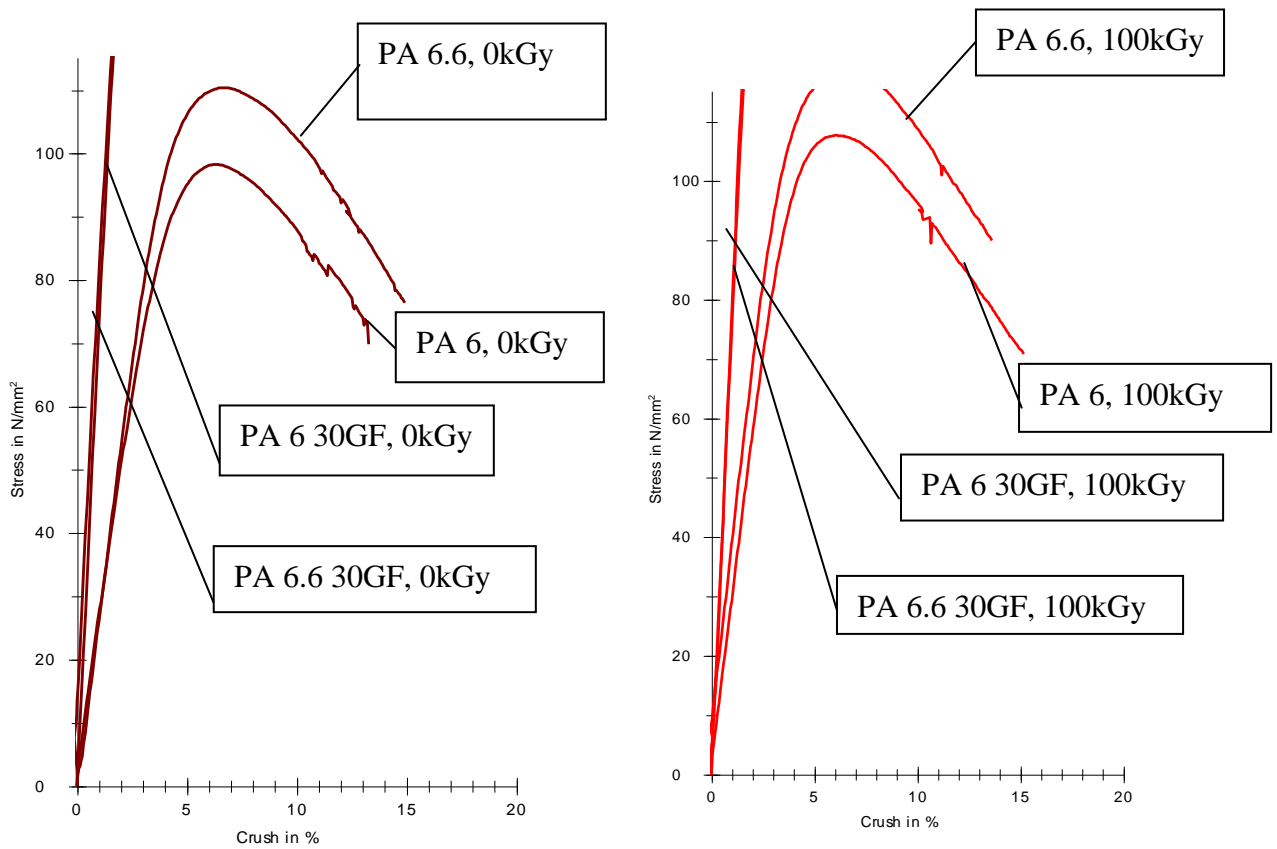
Rozměr neplněné: b - 10,02 mm, h - 3,92 mm, l = 80mm

Rozměr plněné: b - 10,05 mm, h - 3,88 mm, l = 80 mm

Pro neplněný polypropylén zvolena rychlost posuvu příčnicku: **10 mm/min**

Pro plněný polypropylén zvolena rychlost posuvu příčnicku: **10 mm/min**

Výsledky měření ohybové zkoušky pro 23°C



Obr.37. Grafy ohybových křivek pro 23°C

Vyhodnocení výsledků měření:

PA 6, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ϵ_F [%]	ϵ_Z [%]	ϵ_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	146,63	-	2586,19	6,25	-	-
s směrodat.odchylka	2,42	-	230,72	0,22	-	-
v variační korelace	1,65	-	8,92	3,60	-	-
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,77	-	72,96	0,07	-	-
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,51	-	48,64	0,05	-	-
η průměrná chyba	0,62	-	59,32	0,06	-	-

PA 6.6, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	184,11	-	2837,02	6,60	-	-
s směrodat.odchylka	1,40	-	49,25	0,11	-	-
v variační korelace	0,76	-	1,74	1,71	-	-
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,44	-	15,57	0,04	-	-
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,30	-	10,38	0,02	-	-
η průměrná chyba	0,35	-	13,32	0,03	-	-

PA 6 30GF, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	360,94	211,30	7325,38	4,71	4,87	8,26
s směrodat.odchylka	6,03	4,45	196,15	0,17	0,22	0,37
v variační korelace	1,67	2,11	2,68	3,67	4,52	4,45
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	1,91	1,41	62,03	0,05	0,07	0,12
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	1,27	0,94	41,35	0,04	0,05	0,08
η průměrná chyba	1,49	1,05	50,85	0,04	0,06	0,09

PA 6.6 30GF, 0kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	342,31	202,90	6957,37	4,66	4,74	8,06
s směrodat.odchylka	10,18	6,50	300,11	0,29	0,33	0,55
v variační korelace	2,97	3,20	4,31	6,18	6,86	6,78
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	3,22	2,06	94,90	0,09	0,10	0,17
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	2,15	1,37	63,27	0,06	0,07	0,12
η průměrná chyba	2,44	1,53	72,63	0,07	0,08	0,14

PA 6, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	180,19	-	2836,52	6,06	-	-
s směrodat.odchylka	1,35	-	19,40	0,08	-	-
v variační korelace	0,75	-	0,68	1,33	-	-
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,60	-	8,68	0,04	-	-
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,40	-	5,79	0,02	-	-
η průměrná chyba	0,53	-	6,35	0,03	-	-

PA 6.6, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	197,31	67,46	3068,16	6,53	5,34	9,13
s směrodat.odchylka	1,11	61,73	33,56	0,13	5,03	8,60
v variační korelace	0,56	91,51	1,09	1,98	94,10	94,16
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,50	27,61	15,01	0,06	2,25	3,85
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,33	18,41	10,00	0,04	1,50	2,56
η průměrná chyba	0,37	26,99	12,19	0,04	2,14	3,65

PA 6 30GF, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	396,73	233,12	7928,58	3,93	3,95	6,69
s směrodat.odchylka	3,04	2,39	202,46	0,11	0,11	0,17
v variační korelace	0,77	1,02	2,55	2,91	2,69	2,56
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	1,36	1,07	90,54	0,05	0,05	0,08
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,91	0,71	60,36	0,03	0,03	0,05
η průměrná chyba	1,08	0,91	70,25	0,05	0,04	0,07

PA 6.6 30GF, 100kGy	R_m [MPa]	R_B [MPa]	E [MPa]	ε_F [%]	ε_Z [%]	ε_Z [mm]
\bar{x} aritmetický průměr	369,59	217,82	7441,74	3,99	4,00	6,79
s směrodat.odchylka	8,32	5,82	133,90	0,16	0,17	0,28
v variační korelace	2,25	2,67	1,80	3,89	4,18	4,15
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	3,72	2,60	59,88	0,07	0,07	0,13
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	2,48	1,74	39,92	0,05	0,05	0,08
η průměrná chyba	3,12	2,15	53,40	0,06	0,07	0,12

Závěr:

Hlavní hodnoty meze pevnosti a modulu pružnosti u ohybové zkoušky naměřené při **teplotě 23°C** jsou tyto:

Mez pevnosti „**R_m**“ a Modul pružnosti v tahu „**E**“ pro:

PA 6, 0kGy: 147,0 ± 0,8 MPa a 2586 ± 73 MPa

PA 6, 100kGy: 180,0 ± 0,6 MPa a 2837 ± 7 MPa

PA 6 30GF, 0kGy: 361 ± 2 MPa a 7325 ± 62 MPa

PA 6 30GF, 100kGy: 397 ± 1 MPa a 7929 ± 91 MPa

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „**R_m**“ **zvýší** o 33 MPa a „**E**“ o 251 MPa, což představuje změnu naměřené hodnoty o téměř **10 %**, **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 36 MPa **vyšší** hodnota „**R_m**“, což představuje cca **10 %** navýšení. Zároveň došlo k navýšení „**E**“ o 604 MPa (cca **8 %**).

Mez pevnosti „**R_m**“ a Modul pružnosti v tahu „**E**“ pro:

PA 6.6, 0kGy: 184,0 ± 0,4 MPa a 2837 ± 16 MPa

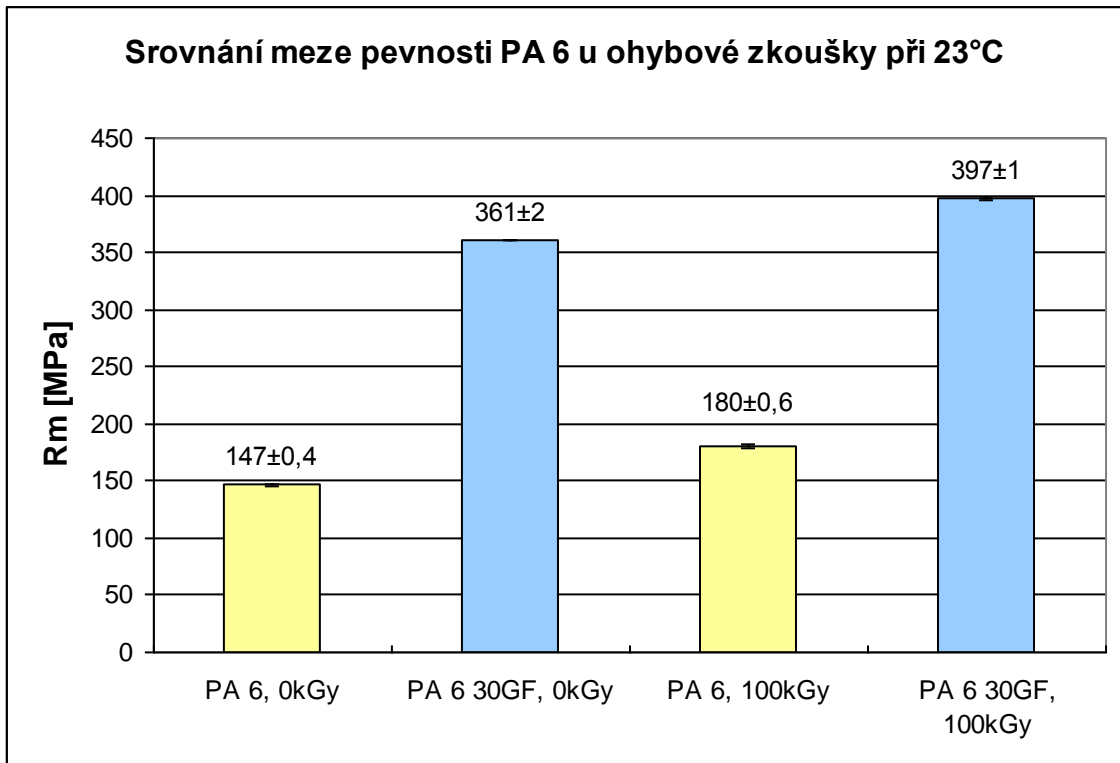
PA 6.6, 100kGy: 197,0 ± 0,5 MPa a 3068 ± 15 MPa

PA 6.6 30GF, 0kGy: 342 ± 3 MPa a 6957 ± 95 MPa

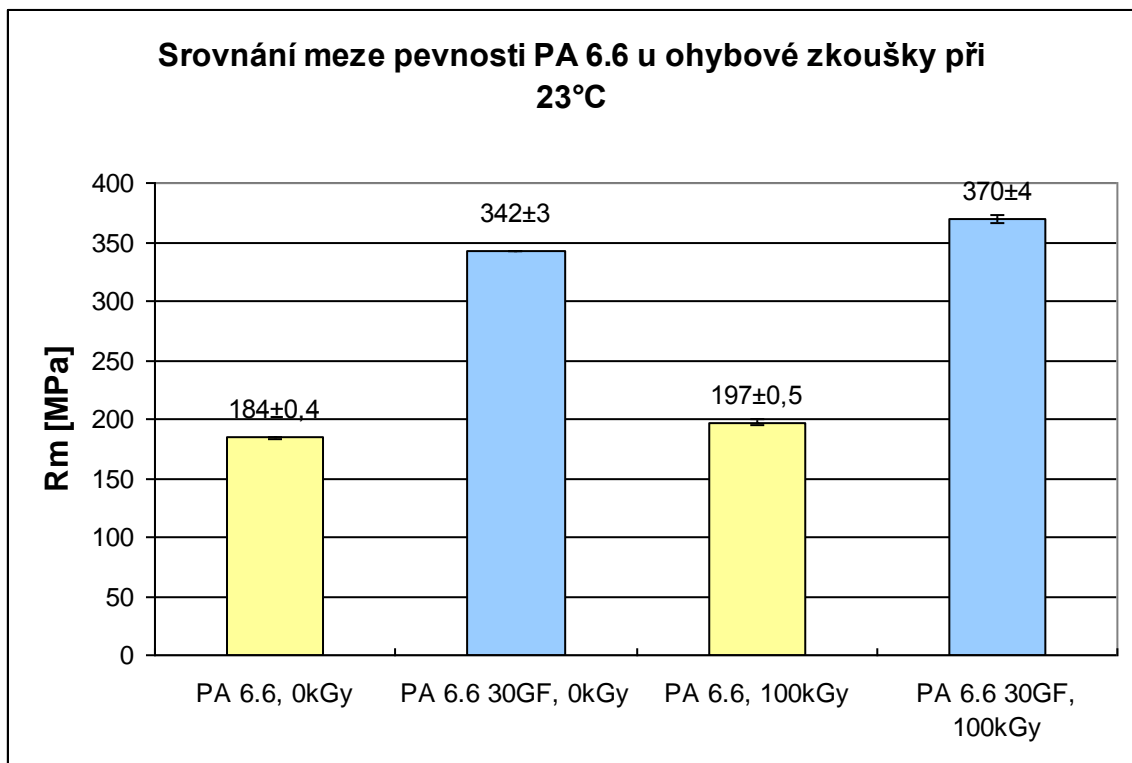
PA 6.6 30GF, 100kGy: 370 ± 4 MPa a 7442 ± 60 MPa

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „**R_m**“ **zvýší** o 13 MPa a „**E**“ o 231 MPa, což představuje změnu naměřené hodnoty o **8 %**, **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 28 MPa **vyšší** hodnota „**R_m**“, což představuje cca **8 %** navýšení. Zároveň došlo k navýšení „**E**“ o 485 MPa (cca **7 %**).

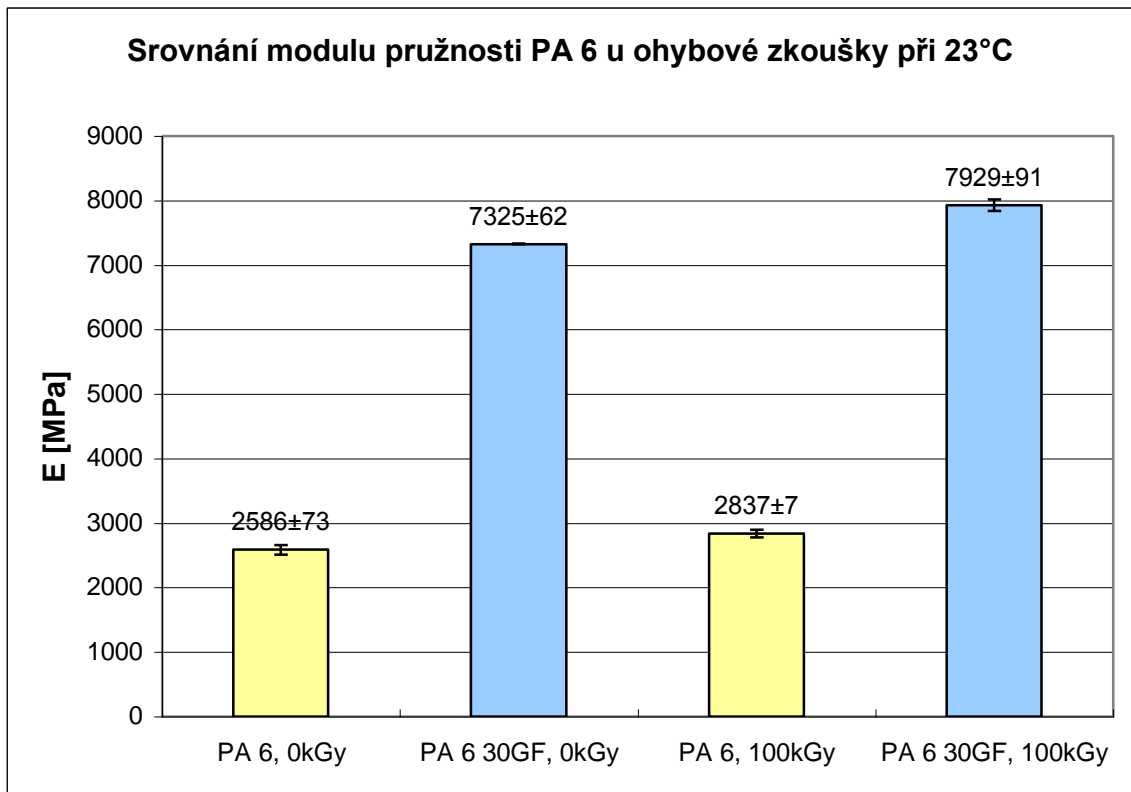
Při porovnání jednotlivých neplněných a plněných polyamidů bylo zjištěno, že nejlepších vlastností dosáhl plněný ozářený PA 6.



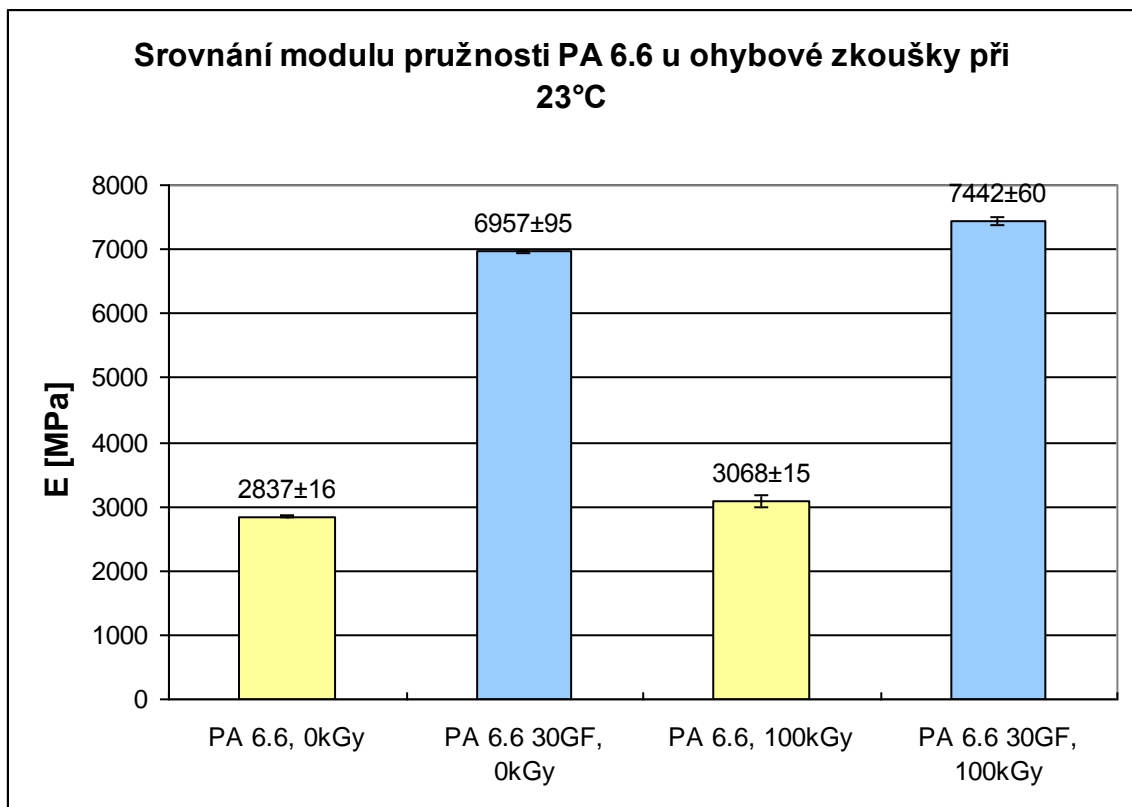
Obr.38. Srovnání meze pevnosti PA 6 u ohybové zkoušky při 23°C



Obr.39. Srovnání meze pevnosti PA 6.6 u ohybové zkoušky při 23°C



Obr.40. Srovnání modulu pružnosti PA 6 u ohybové zkoušky při 23°C



Obr.41. Srovnání modulu pružnosti PA 6.6 u ohybové zkoušky při 23°C

4.7 Měření rázové houževnatosti

Byla zvolena metoda rázové houževnatosti Charpyho kladivem. [28]

Zkušební zařízení

Zwick 5113 Pendulum Impact Tester



Obr. 42. Zwick 5113 –Charpyho kyvadlové kladivo

Technické parametry Rázového kyvadla :

Energie: 5 – 15 Joule

Úhel břitu kyvadla: $30^\circ \pm 1^\circ$

Zaoblení břitu kyvadla: 2 mm $\pm 0,5$ mm

Rychlost rázu: $2,63 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Délka kyvadla: 225 mm

Úhel vychýlení kyvadla: 160°

Rozpětí podpěr: 62 mm

Použití: Zjišťování rázové i vrubové houževnatosti, rázové energie pro plasty, kovy a slitiny kovů, dřevo, sklo a plněné modifikace těchto materiálů.

Vyhodnocovací SW: Test Xpert Standart

Chladicí zařízení: Perkin Elmer – teplotní rozsah -40 – 400°C, přesnost 0,1°C

Popis postupu měření:

Změření rozměrů tyčinek (šířku b a výšku h) digitálním posuvným měřidlem, jehož přesnost je 0,01mm. Spuštění programu, jenž ovládá zařízení. Umístění kyvadla do pracovní pozice. Zjištění rychlosti rázu ($2,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a maximální ztráty třením (0,02 J). Položení vzorku s vrubem volně na podpěry (rozteč 62 mm) zařízení. Pokud jsou vzorky temperovány na nízkou teplotu musí nastat přeražení do 3-5 sekund od vyjmutí z mrazícího zařízení, kde jsou chlazeny. Spuštění kladiva. Program vyhodnotí parametry a vytvoří graf měření.

4.7.1 Vlastní zkouška dle Charpyho

ISO 179/1 e (ráz na užší stranu). Použito bylo kyvadlové kladivo 5J pro obě teploty. Vzorky byly připraveny vstříkáním do formy.

Tab.10 .Typ a rozměr zkušebního tělesa pro rázovou houževnatost [ISO 179]

Typ zkuš. tělesa	Délka l [mm]	Šířka b [mm]	Tloušťka h [mm]	Rozpětí L [mm]
1	80±2	10,0±0,2	4,0±0,2	62+0,5

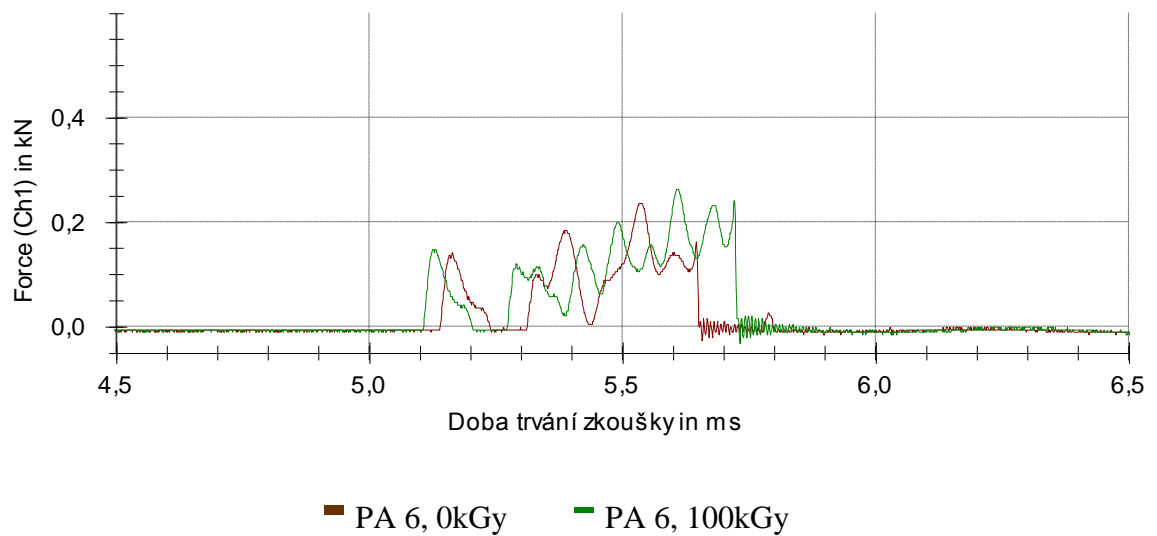
1) Pro teplotu okolí 25°C

Naměřené skutečné rozměry vzorku – obdélníková tyčinka

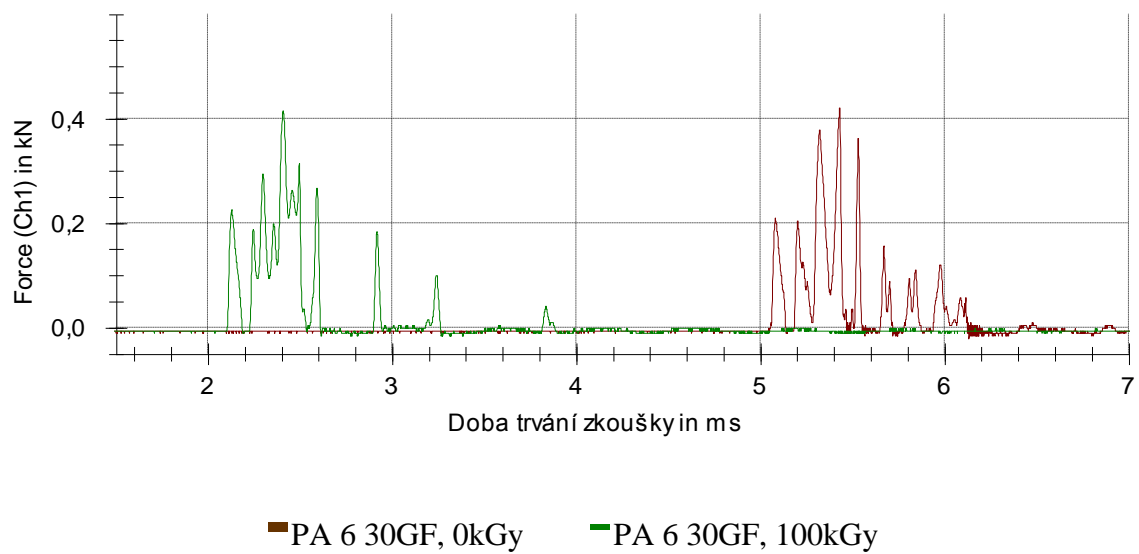
Rozměr neplněné: b - 10,04 mm, h - 3,91 mm, l - 80 mm

Rozměr plněné: b - 10,05 mm , h - 3,89 mm, l - 80 mm

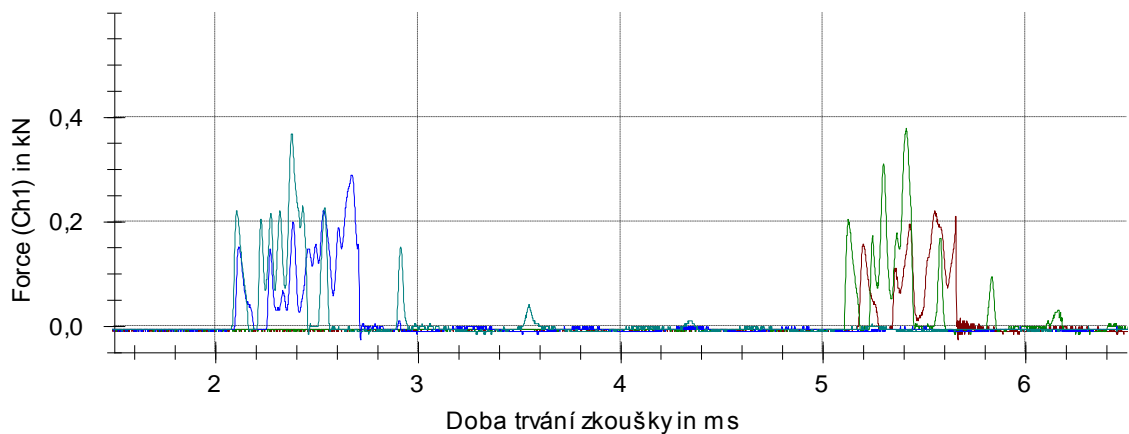
Výsledky měření rázové houževnatosti pro 25°C:



Obr.43a . Rázové houževnatost Charpy, PA 6 při 25°C



Obr.43b . Rázové houževnatost Charpy, PA 6 při 25°C



— PA 6.6, 0kGy — PA 6.6, 100kGy — PA 6.6 30GF, 0kGy — PA 6.6 30GF, 100kGy

Obr.44 . Rázové houževnatost Charpy, PA 6.6 při 25°C

Vyhodnocení výsledků měření:

PA 6, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,22	0,64	0,10	2,90	0,19	3,03
s směrodat.odchylka	0,02	0,28	0,03	0,01	0,01	0,80
v variační korelace	7,89	43,50	26,36	0,31	5,24	26,27
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,12	0,01	0,00	0,00	0,36
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,08	0,01	0,00	0,00	0,24
η průměrná chyba	0,01	0,09	0,01	0,00	0,00	0,34

PA 6.6, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,26	0,37	0,08	2,91	0,18	2,62
s směrodat.odchylka	0,04	0,24	0,03	0,01	0,02	0,79
v variační korelace	14,75	64,59	30,00	0,23	9,73	30,08
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,11	0,01	0,00	0,01	0,35
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,07	0,01	0,00	0,01	0,23
η průměrná chyba	0,02	0,10	0,01	0,00	0,01	0,28

PA 6 30GF, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,39	0,62	0,17	2,89	0,35	5,21
s směrodat.odchylka	0,05	0,16	0,04	0,01	0,01	1,15
v variační korelace	11,68	26,18	22,48	0,39	3,52	21,98
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,07	0,02	0,01	0,01	0,51
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,05	0,01	0,00	0,00	0,34
η průměrná chyba	0,02	0,07	0,02	0,00	0,00	0,47

PA 6.6 30GF, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,41	0,52	0,12	2,90	0,28	3,82
s směrodat.odchylka	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,59
v variační korelace	6,92	2,70	16,15	0,04	1,97	15,47
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,26
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,18
η průměrná chyba	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,21

PA 6, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,27	0,95	0,16	2,89	0,24	4,96
s směrodat.odchylka	0,03	0,43	0,04	0,02	0,04	1,37
v variační korelace	10,76	44,84	28,08	0,71	15,78	27,59
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,19	0,02	0,01	0,02	0,61
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,41
η průměrná chyba	0,01	0,14	0,02	0,01	0,01	0,53

PA 6.6, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,27	0,76	0,12	2,90	0,21	3,76
s směrodat.odchylka	0,03	0,29	0,03	0,01	0,03	1,03
v variační korelace	12,12	38,45	27,57	0,39	12,85	27,43
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,13	0,01	0,01	0,01	0,46
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,09	0,01	0,00	0,01	0,31
η průměrná chyba	0,01	0,11	0,01	0,00	0,01	0,38
PA 6 30GF, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]

\bar{x} aritmetický průměr	0,41	0,61	0,16	2,89	0,33	4,90
s směrodat.odchylka	0,04	0,32	0,07	0,02	0,01	2,15
v variační korelace	10,46	52,00	43,80	0,75	4,32	43,77
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,14	0,03	0,01	0,01	0,96
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,09	0,02	0,01	0,00	0,64
η průměrná chyba	0,02	0,12	0,02	0,01	0,00	0,75

PA 6.6 30GF, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,42	0,51	0,12	2,90	0,27	3,88
s směrodat.odchylka	0,04	0,02	0,02	0,00	0,01	0,49
v variační korelace	10,62	3,14	12,38	0,07	3,97	12,51
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,22
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
η průměrná chyba	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,18

Závěr:

Hodnoty rázové houževnatosti „a_{cU}“ naměřené pomocí Charpyho kladiva při teplotě 25°C jsou pro:

PA 6, 0kGy: 3,03 ± 0,36 kJ/m²

PA 6, 100kGy: 4,96± 0,61 kJ/m²

PA 6 30GF, 0kGy: 5,21 ± 0,51 kJ/m²

PA 6 30GF, 100kGy: 4,90 ±0,96 kJ/m²

PA 6.6, 0kGy: 2,62 ± 0,35 kJ/m²

PA 6.6, 100kGy: 3,76 ± 0,46 kJ/m²

PA 6.6 30GF, 0kGy: 3,82 ± 0,26 kJ/m²

PA 6.6 30GF, 100kGy: 3,88 ± 0,22 kJ/m²

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „a_{cU}“ **zvýší** o 1,93 kJ/m² **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty o více než **64 %**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 0,31 kJ/m² **nižší** hodnota „a_{cU}“, což představuje cca **6 %** snížení. Ozáření zlepšuje vlastnosti neplněného PA 6, avšak dojde ke zhoršení u plněného PA 6.

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „ a_{cU} “ zvýší o 1,14 kJ/m² než u neozářeného, což představuje změnu naměřené hodnoty o téměř **44%**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 0,06 kJ/m² vyšší hodnota „ a_{cU} “, což představuje pouhá cca **2 %** navýšení. Ozáření zlepší vlastnosti neplněného PA 6.6, avšak nepatrně u plněného PA 6.6.

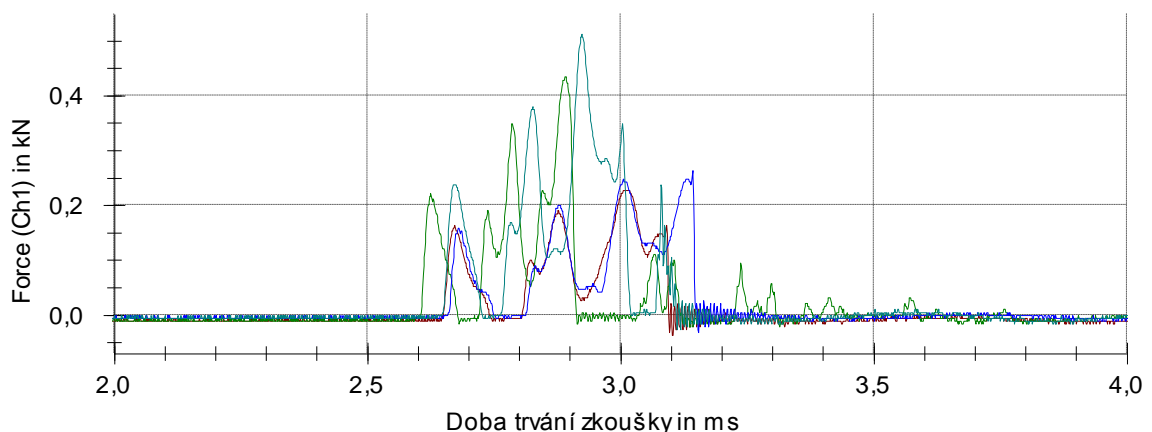
2) Pro teplotu -25°C

Naměřené skutečné rozměry vzorku – obdélníková tyčinka

Rozměr neplněné: b- 10,02 mm, h- 3,92 mm, l- 80 mm

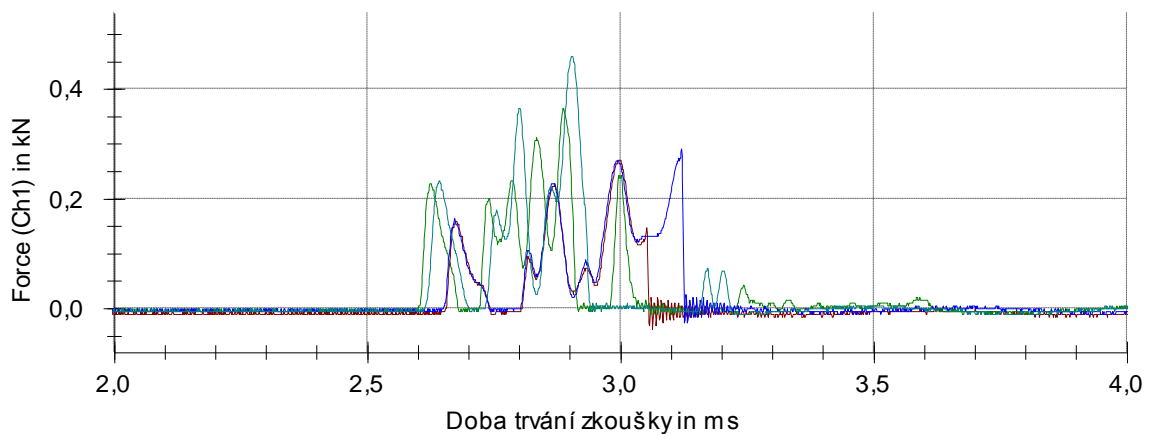
Rozměr plněné: b- 10,05 mm, h- 3,89 mm, l- 80 mm

Výsledky měření rázové houževnatosti pro -25°C:



— PA 6, 0kGy — PA 6, 100kGy — PA 6 30GF, 0kGy — PA 6 30GF, 100kGy

Obr.45a . Rázová houževnatost Charpy, PA při -25°C



— PA 6.6, 0kGy — PA 6.6, 100kGy — PA 6.6 30GF, 0kGy — PA 6.6 30GF, 100kGy

Obr.45b . Rázová houževnatost Charpy, PA při -25°C

Statistické vyhodnocení výsledků měření:

PA 6, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,27	0,52	0,10	2,91	0,20	2,91
s směrodat.odchylka	0,05	0,28	0,03	0,01	0,01	0,67
v variační korelace	17,10	53,62	26,36	0,35	4,76	23,15
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,13	0,01	0,00	0,00	0,30
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,08	0,01	0,00	0,00	0,20
η průměrná chyba	0,02	0,11	0,01	0,00	0,00	0,28

PA 6.6, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a _{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,26	0,44	0,07	2,91	0,17	2,25
s směrodat.odchylka	0,02	0,19	0,03	0,01	0,02	0,97
v variační korelace	9,32	42,37	43,40	0,20	11,90	43,02
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,08	0,01	0,00	0,01	0,43
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,06	0,01	0,00	0,01	0,29
η průměrná chyba	0,01	0,08	0,01	0,00	0,01	0,41

PA 6 30GF, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,42	0,43	0,11	2,90	0,26	3,52
s směrodat.odchylka	0,09	0,14	0,03	0,01	0,01	0,83
v variační korelace	20,83	32,91	23,37	0,27	4,07	23,68
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,04	0,06	0,01	0,00	0,00	0,37
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,03	0,04	0,01	0,00	0,00	0,25
η průměrná chyba	0,03	0,05	0,01	0,00	0,00	0,27

PA 6.6 30GF, 0kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,40	0,42	0,11	2,90	0,24	3,42
s směrodat.odchylka	0,05	0,14	0,02	0,01	0,01	0,63
v variační korelace	12,19	32,53	18,30	0,25	3,60	18,32
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,02	0,06	0,01	0,00	0,00	0,28
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,19
η průměrná chyba	0,02	0,05	0,01	0,00	0,00	0,20
PA 6, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,27	0,81	0,13	2,89	0,22	4,11
s směrodat.odchylka	0,01	0,21	0,01	0,01	0,01	0,30
v variační korelace	4,16	25,37	7,34	0,36	5,02	7,21
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,13
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,09
η průměrná chyba	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,10

PA 6.6, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,28	0,75	0,12	2,90	0,21	3,76
s směrodat.odchylka	0,02	0,23	0,01	0,01	0,01	0,47
v variační korelace	7,04	30,24	12,39	0,38	6,70	12,38
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,01	0,10	0,01	0,00	0,01	0,21
$\bar{\vartheta}$ pravděpodob. chyba	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,14
η průměrná chyba	0,01	0,10	0,01	0,00	0,01	0,16

PA 6 30GF, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,48	0,49	0,16	2,90	0,28	5,06
s směrodat.odchylka	0,06	0,07	0,02	0,00	0,02	0,63
v variační korelace	12,52	14,07	12,63	0,17	6,54	12,37
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,03	0,03	0,01	0,00	0,01	0,28
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,19
η průměrná chyba	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,22

PA 6.6 30GF, 100kGy	F(m) [kN]	S(m) [mm]	W(TTL) [J]	v(m) [m.s ⁻¹]	W(celk) [J]	a_{cU} [kJ/m ²]
\bar{x} aritmetický průměr	0,46	0,47	0,12	2,90	0,23	3,64
s směrodat.odchylka	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,30
v variační korelace	2,13	3,38	8,26	0,05	4,35	8,27
$\bar{\sigma}$ střední kvadr.chyba	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,13
$\bar{\rho}$ pravděpodob. chyba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09
η průměrná chyba	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,12

Závěr:

Hodnoty rázové houževnatosti „a_{cU}“ naměřené pomocí Charpyho kladiva při teplotě **-25°C** jsou pro:

PA 6, 0kGy: 2,91 ± 0,30 kJ/m²

PA 6, 100kGy: 4,11 ± 0,13 kJ/m²

PA 6 30GF, 0kGy: 3,52 ± 0,37 kJ/m²

PA 6 30GF, 100kGy: 5,06 ± 0,28 kJ/m²

PA 6.6, 0kGy: 2,25 ± 0,43 kJ/m²

PA 6.6, 100kGy: 3,76 ± 0,21 kJ/m²

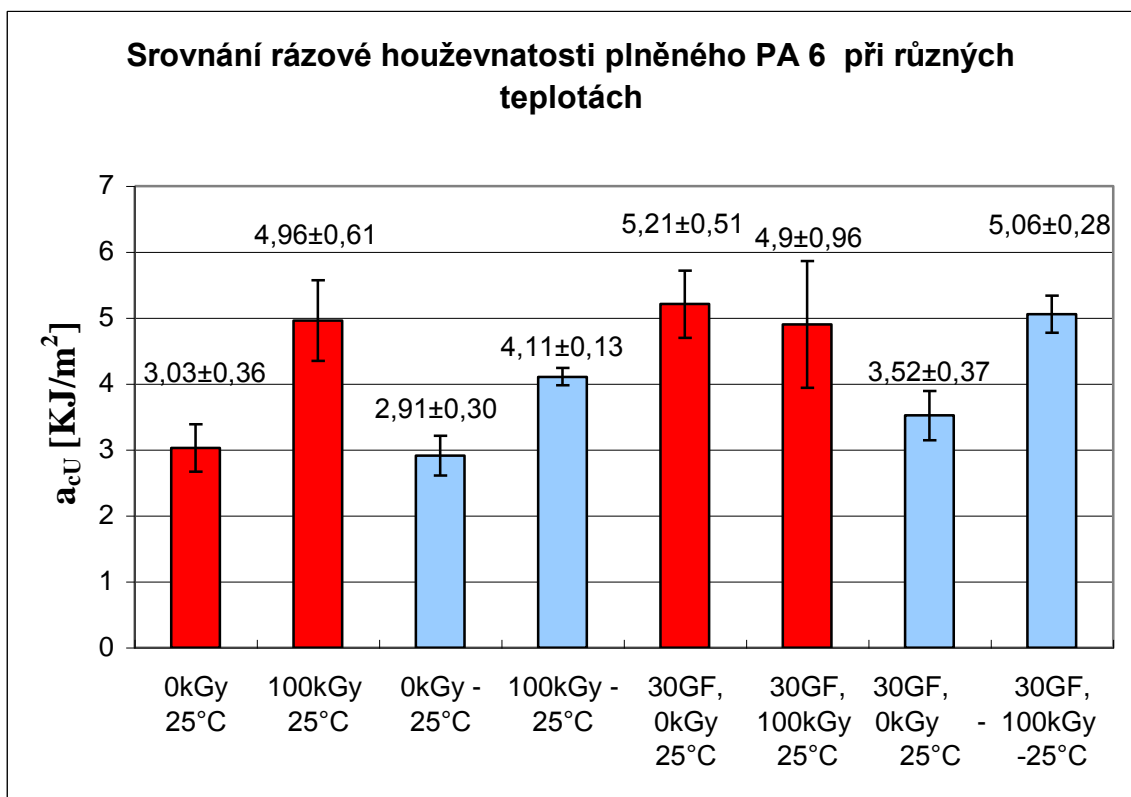
PA 6.6 30GF, 0kGy: 3,42 ± 0,28 kJ/m²

PA 6.6 30GF, 100kGy: 3,64 ± 0,13 kJ/m²

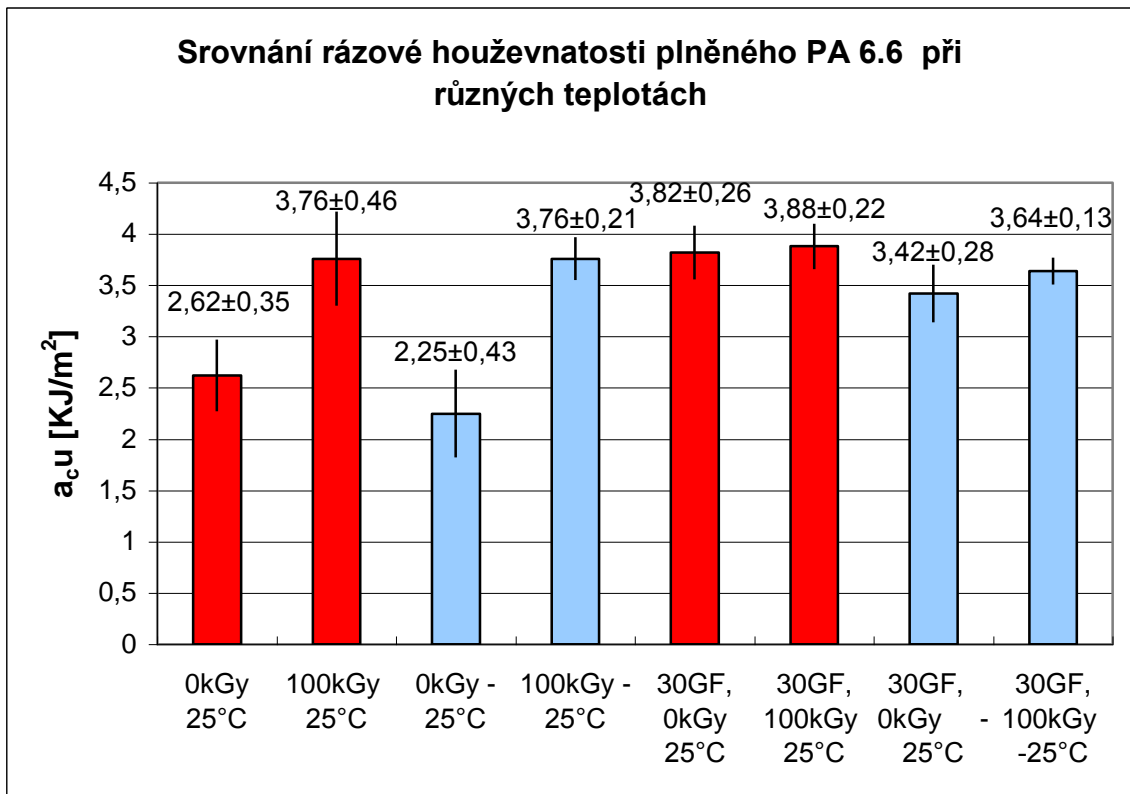
Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „a_{cU}“ **zvýší** o 1,2 kJ/m², což je o **41 %** více než u neozářeného. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 1,54 kJ/m² MPa **vyšší** hodnota

„ a_{cU} “, což představuje cca **44 %** navýšení. Ozáření výrazně zlepší vlastnosti plněného i neplněného PA 6.

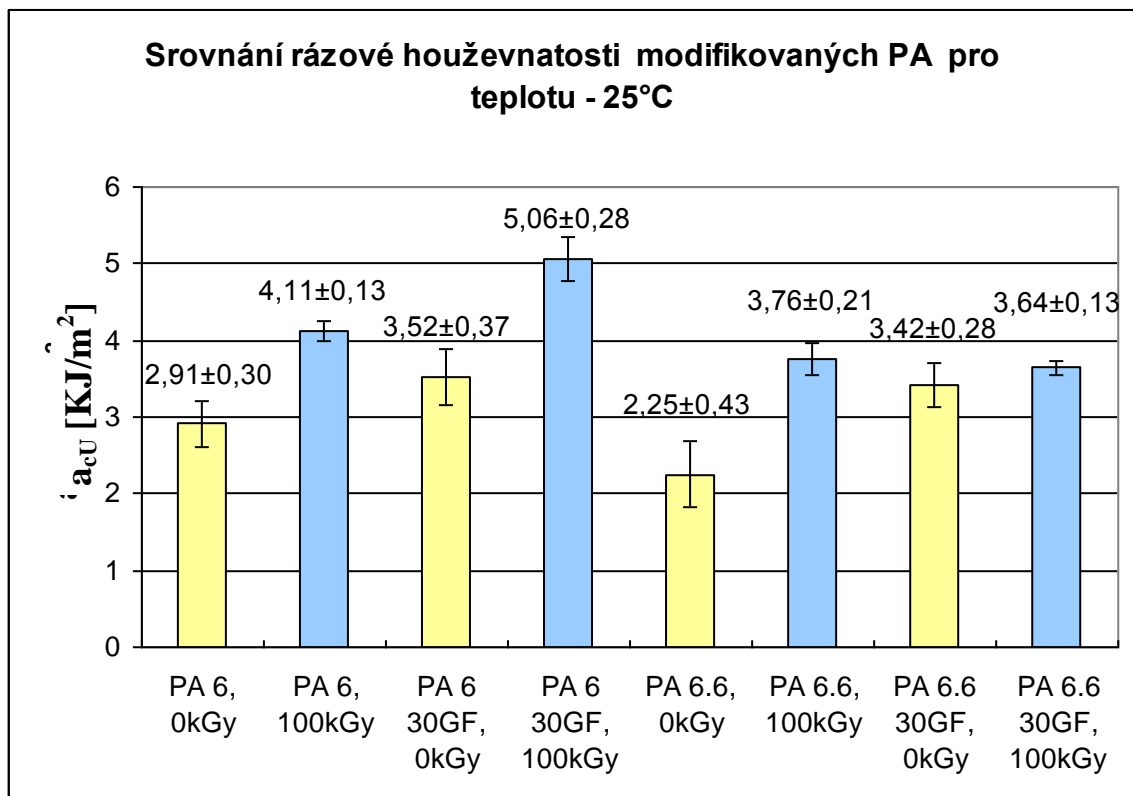
Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „ a_{cU} “ **zvýší** o 1,51 kJ/m², což je o **67 %** více než u neozářeného. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 0,22 kJ/m² MPa **vyšší** hodnota „ a_{cU} “, což představuje cca **6 %** navýšení. Ozáření výrazně zlepší vlastnosti neplněného PA 6.6, avšak nepatrně plněného PA 6.6.



Obr.46. Graf srovnání rázové houževnatosti plněného PA 6 při různých teplotách



Obr.47. Graf srovnání rázové houževnatosti plněného PA 6.6 při různých teplotách



Obr.48. Graf srovnání rázové houževnatosti PA pro teplotu -25°C

4.8 DSC - Diferenciální registrační kalorimetr

Použité prostředky: [29]

Váha: AND GR-202

Použití: rozsah 1mg – 210 g, přesnost měřidla $d= 0,01/ 0,1$ mg

Ruční lis tablet: Perkin Elmer

Použití: Hliníkové tablety \varnothing 7 mm, výška 2 mm

Diferenciální registrační kalorimetr: Pyris 1 DSC

Použití: termoplasty, reaktoplasty, kaučuky

Vzorek: tableta s navázkou 2 - 8 mg

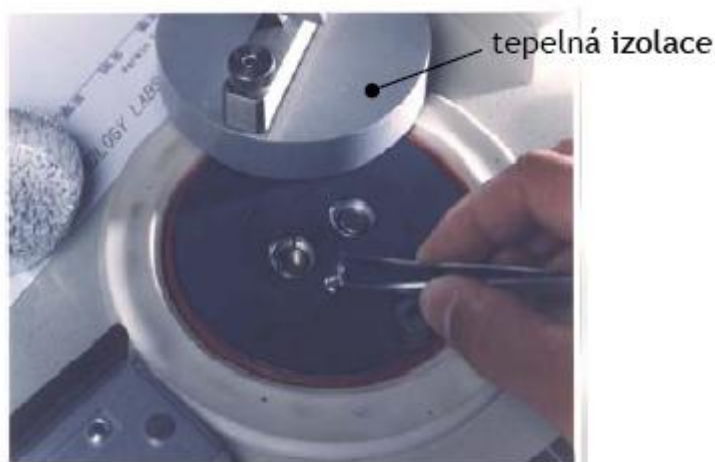
Přesnost měření: $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$

Rychlost ohřevu: 0,1 – 50 K/min

Měření probíhá v teplotním rozmezí $-20^{\circ}\text{C} - +600^{\circ}\text{C}$ v atmosféře vzduchu nebo inertního plynu (N_2). Přístroj umožňuje měřit změny entalpie v pevném vzorku v závislosti na daném teplotním programu.

Popis postupu měření:

Nejprve ze zkušební vzorku skalpelem odříznout šupinu a zvážit ji na váze s přesností 0,01 – 0,1 mg. Hmotnost naváženého vzorku musí být mezi 2 – 8 mg. Tato navážka se vloží do tablety a zalisuje se. Takto připravená tableta se přenesse do Diferenciálního rastrovacího zařízení (DSC). Přístroj měří závislost tepelného toku na teplotě. Vzorek je v přístroji chlazen tekutým dusíkem 20 ml/min. Před započítím zkoušky je potřeba přístroj nastavit na jednotlivé fáze. 1. fáze pro správné seřízení byla zvolena teplota 100°C po dobu 1 min samotné měření je ve druhé fázi, od teploty 50°C do 300°C a rychlostí $10^{\circ}\text{C}/1$ min. Před započítím měření se v programu nastaví přesná hmotnost vzorku. Program změří přesnou teplotu vrcholku, oblast a entalpie se měří v programu udáním kurzorových limit pro výpočet. Hodnoty oblasti a entalpie jsou naměřeny subjektivně. Celková doba měření jednoho vzorku cca 26 min.



Obr.49. Umístění vzorku do měřicí komory

Vyhodnocení výsledků měření:

Vzorek	Hmotnost [mg]	T _m [°C]	Entalpie ΔH [J/g]	T _g [°C]	Entalpie ΔH [J/g]
PA 6, 0kGy	4,2	219	59	109	0,1
PA 6, 100kGy	4,1	208	35	109	0,04
PA 66, 0kGy	4,1	261	72	110	0,1
PA 66, 100kGy	4,3	249	48	110	0,1
PA 6 30GF, 0kGy	4,1	219	40	110	0,3
PA 6 30GF, 100kGy	4,0	207	23	112	0,03
PA 66 30GF, 0kGy	4,3	257	29	110	0,3
PA 66 30GF, 100kGy	4,0	237	16	112	0,3

Závěr:

Hodnoty teploty tání a entalpie metody DSC naměřené v rozmezí teplot **50 – 300 °C** jsou tyto:

Teplota tání „T_m“ a entalpie „ ΔH “ pro **neplněný** polyamid:

PA 6, 0kGy: 219 °C a 59 J/g

PA 6, 100kGy: 208 °C a 36 J/g

PA 6 30GF, 0kGy: 219 °C a 41 J/g

PA 6 30GF, 100kGy: 207 °C a 23 J/g

PA 6.6, 0kGy: 261 °C a 72 J/g

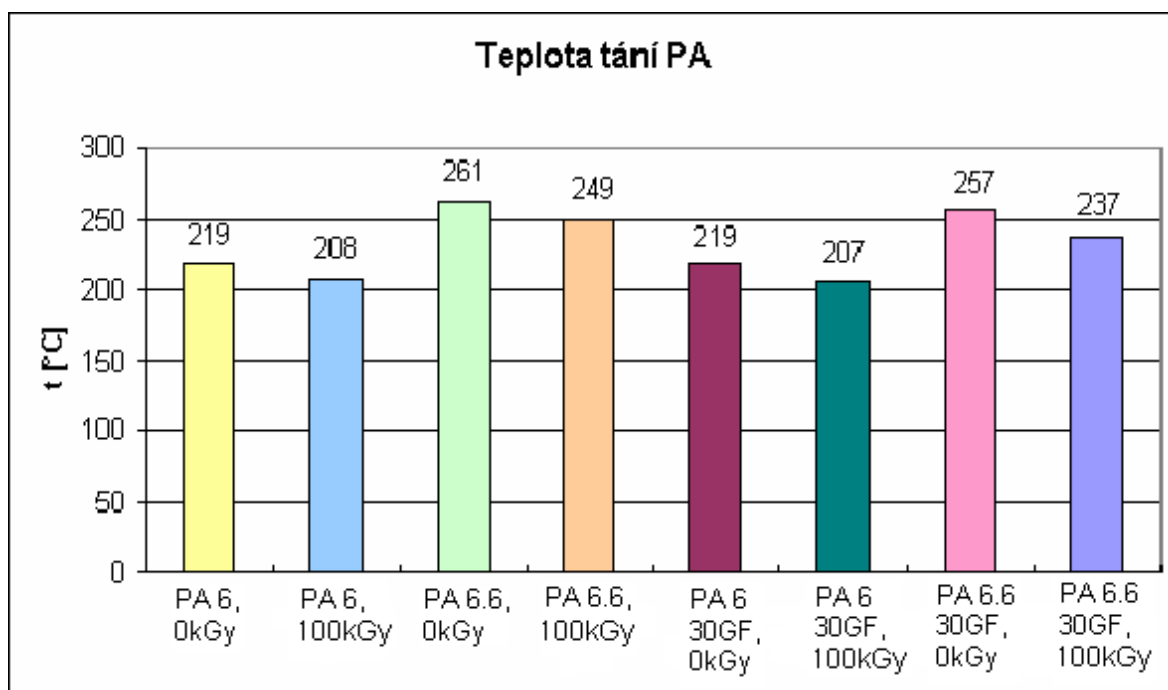
PA 6.6, 100kGy: 249 °C a 48 J/g

PA 6.6 30GF, 0kGy: 257 °C a 29 J/g

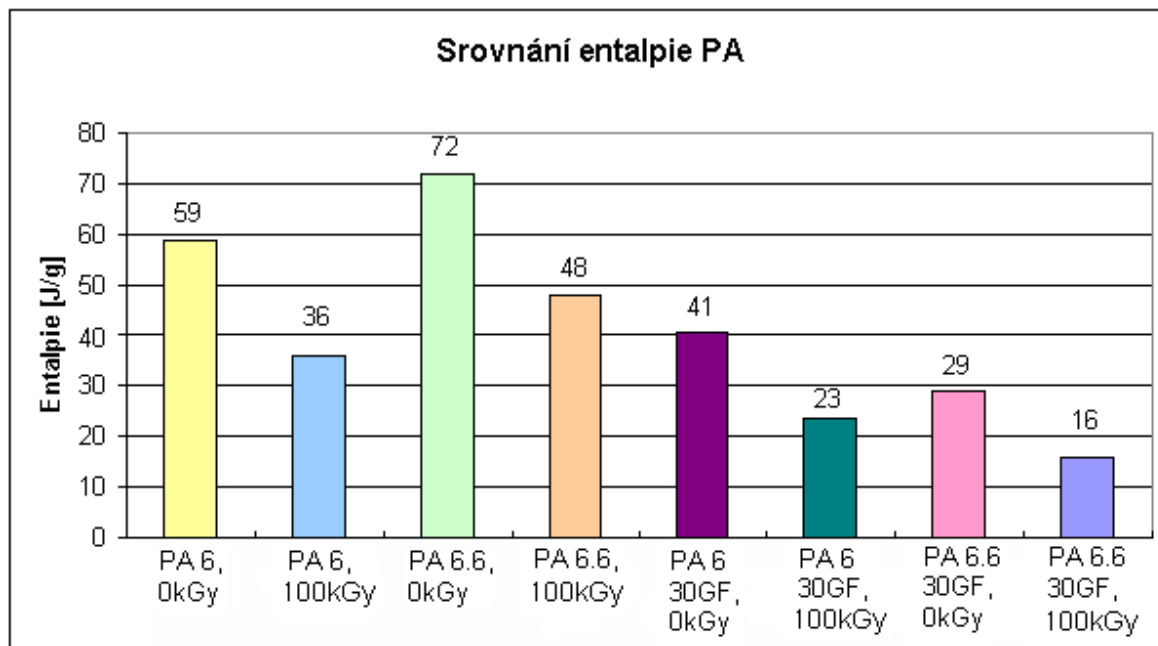
PA 6.6 30GF, 100kGy: 237 °C a 16 J/g

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „ T_m “ **sníží** o 11 °C a hodnota entalpie „ ΔH “ **sníží** o 23 J/g **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 12 °C **nižší** hodnota „ T_m “, což představuje cca **26 %** snížení. Zároveň došlo ke snížení „ ΔH “ o 18 J/g (cca **78 %**). Ozářením nedošlo ke zlepšení vlastností ani plněného ani neplněného PA 6.

Při porovnání ozářeného 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „ T_m “ **sníží** o 12 °C a hodnota entalpie „ ΔH “ **sníží** o 24 J/g **než u neozářeného**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 20 °C **nižší** hodnota „ T_m “, což představuje cca **8 %** snížení. Zároveň došlo ke snížení „ ΔH “ o 13 J/g (cca **81 %**). Ozářením nemělo pozitivní vliv na vlastnosti jak plněného tak ani neplněného PA 6.6.



Obr. 50. Srovnání teploty tání, měřeno metodou DSC



Obr. 51 . Srovnání entalpie metodou DSC

4.9 DMA - Dynamickomechanická analýza

Pomocí dynamiskomechanické analýzy se stanovují dynamické vlastnosti vulkanizačních nebo termoplastických látek. [30]

Zkouška byla provedena na stroji DMA DX04T od firmy RMI.



Obr. 52 . DMA DX04T

Technické parametry měření:

Rychlost ohřevu: 2 °C/ min

Konstantní amplituda síly a frekvence: 10 N; 0,1 – 10Hz

Citlivost přístroje na změnu délky: 100 nm

Měřicí rozsah: 2 mm

Chlazení: kapalný dusík, vzduch

Vyhodnocovací program na PC

Použití:

Dynamicko - mechanická analýza (DMA) měří mechanické vlastnosti, jako moduly (pružnosti) a viskozitu (tlumení) jako funkce teploty, času, četnosti, tlaku nebo kombinací těchto parametrů. DMA charakterizuje analyzovaný materiál při působení oscilace (sinusoidálními nebo dalšími křivkami) tlaku (napětí) a měření vyplývajícího z napětí (tlak). Fázový posun, amplituda tlaku, a napěťové vlny jsou užívány pro určité základní materiální parametry jako ztrátové moduly, tangenty ztrátového úhlu, komplexní a dynamická viskozita. DMA mohou určit charakteristické rysy jako skelný přechod, teplotu tání, odolnost proti žáru, poměr a stupeň vytvrzení, tlumicí sílu, relaxaci, bod zvláčnění, stupeň krystalizace a orientace různých materiálů.

Vhodné pro kaučuk, elastomery a termoplasty. Touto metodou není možné měřit taveninu.

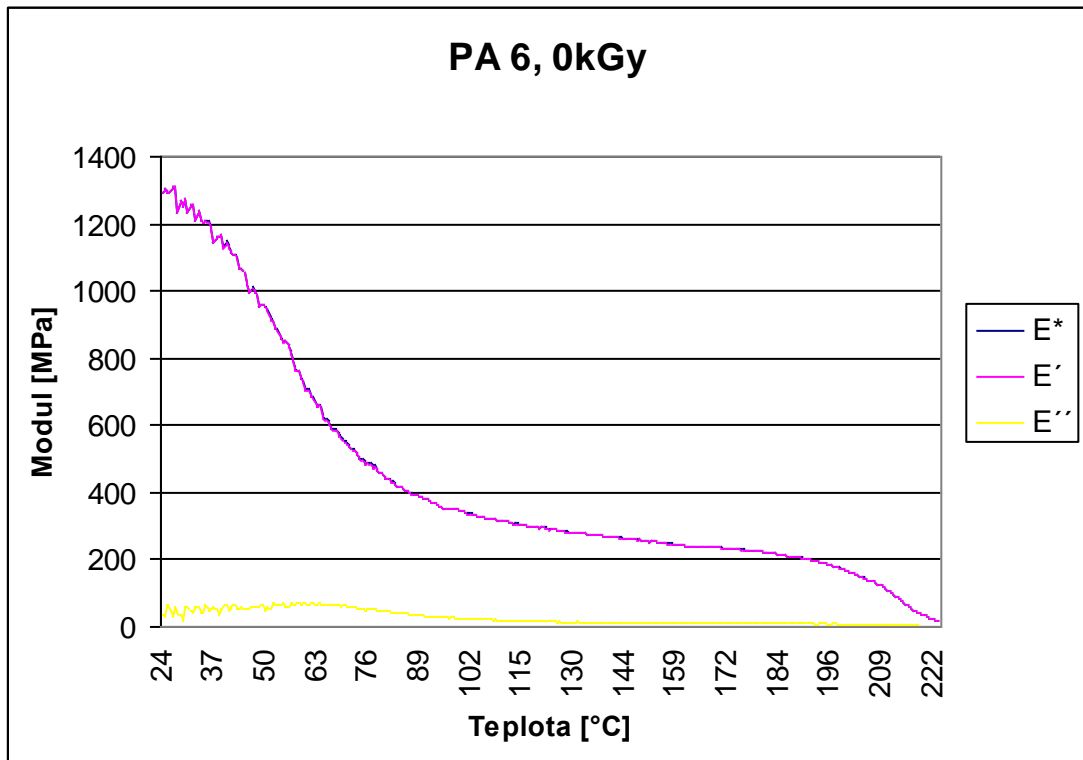
4.9.1 Vlastní měření dynamických vlastností

Použitým vzorkem byla obdélníková tyčinka o rozměrech 4 x 10 x 50 mm (h x b x l). Pro každý druh materiálu byl použit 1 vzorek, celkem tedy 8 vzorků.

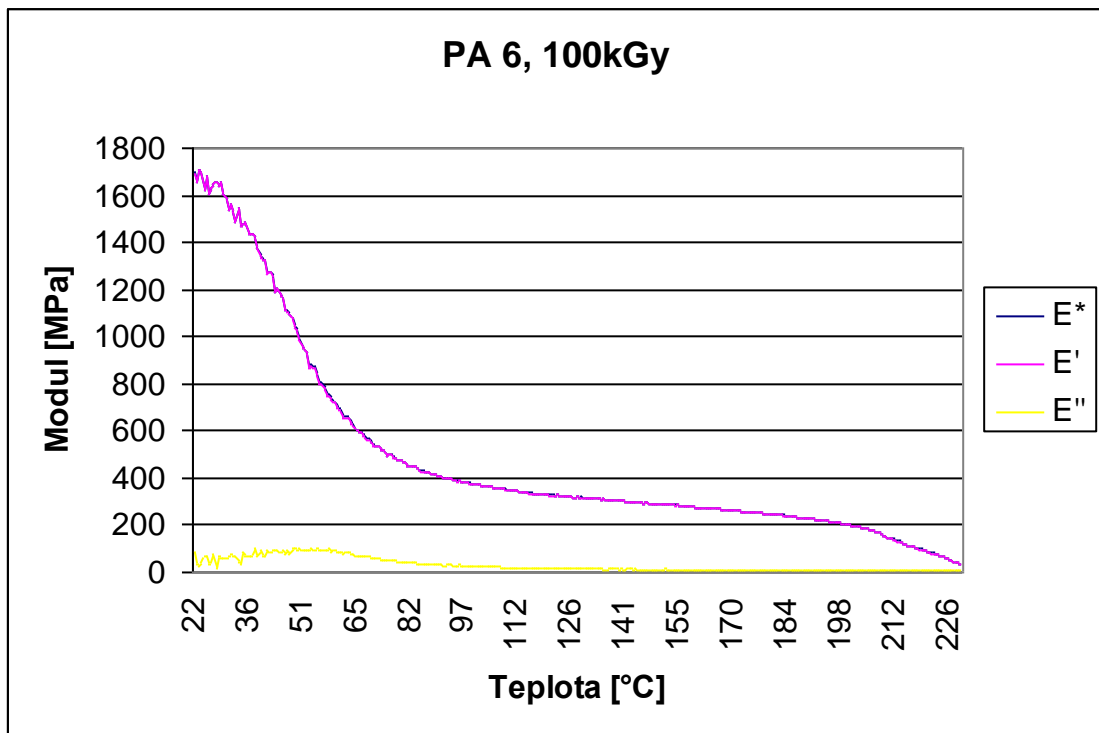
Postup měření:

Upnutí vzorku do zařízení. Nastavení v programu rychlost ohřevu 2 °C/min, konstantní amplitudu síly 10 N a frekvenci 1 Hz. Nastavení rozpětí teplot od 20 °C do 265 °C u polyamidu neozářeného a od 20 °C do 285 °C u polyamidu ozářeného. Následuje spuštění přístroje. Program vyhodnocuje závislost teploty na $|E^*|$, E' , E'' a $\tan \delta$ (36, 37).

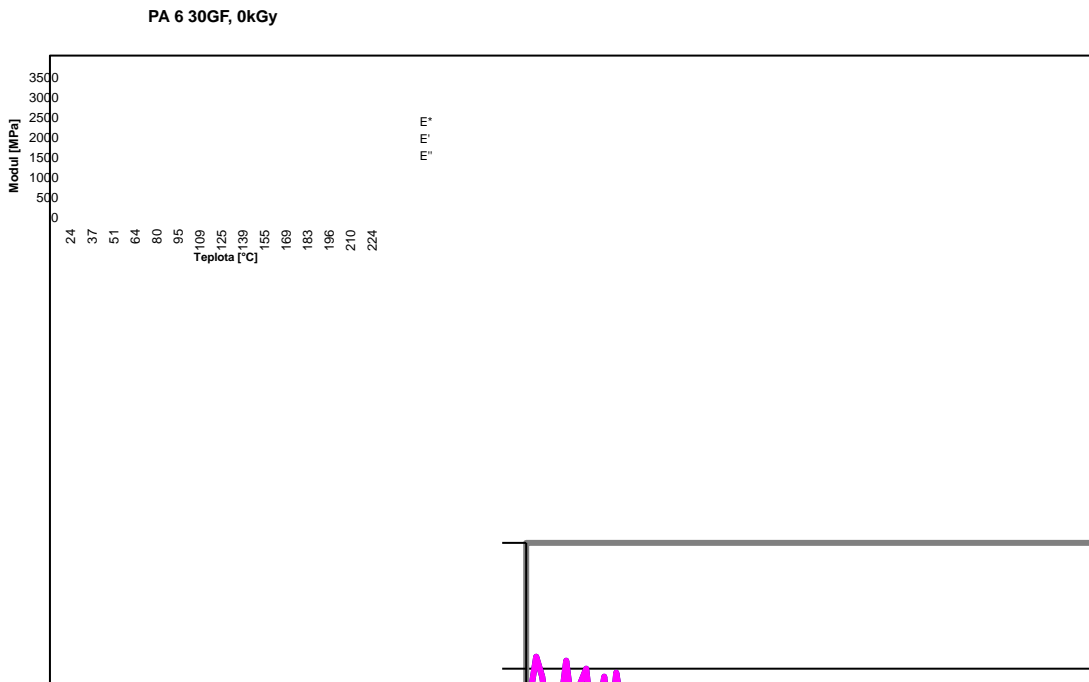
$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$



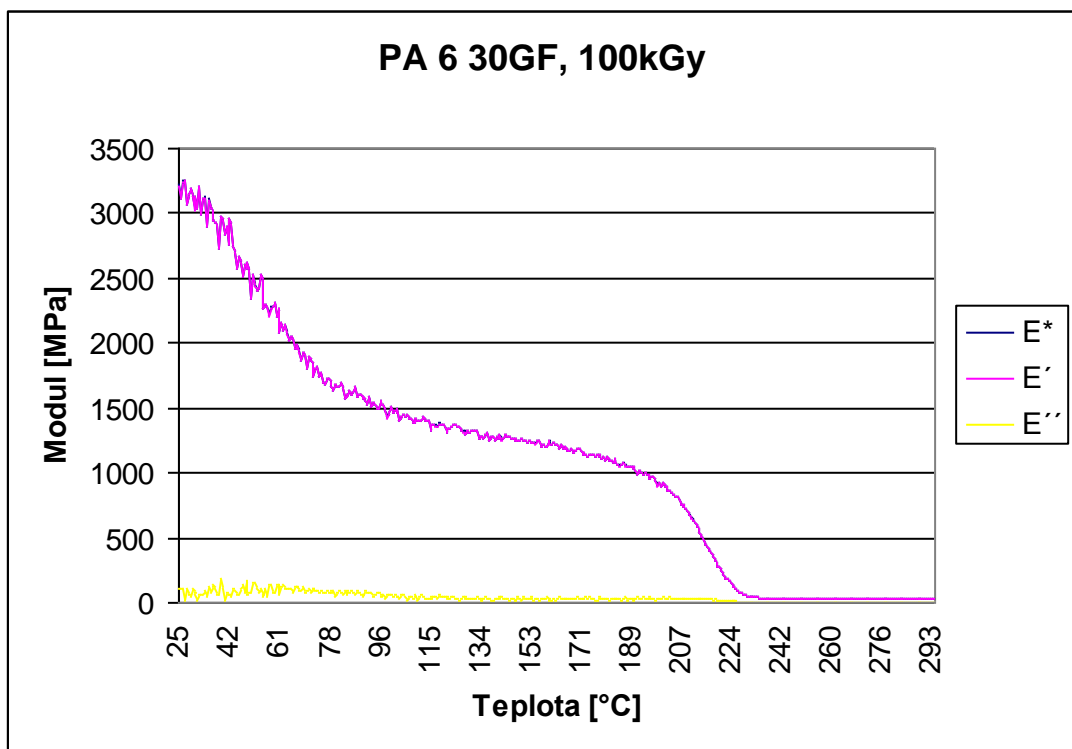
Obr. 53 . Graf zkoušky DMA pro PA 6, 0kGy



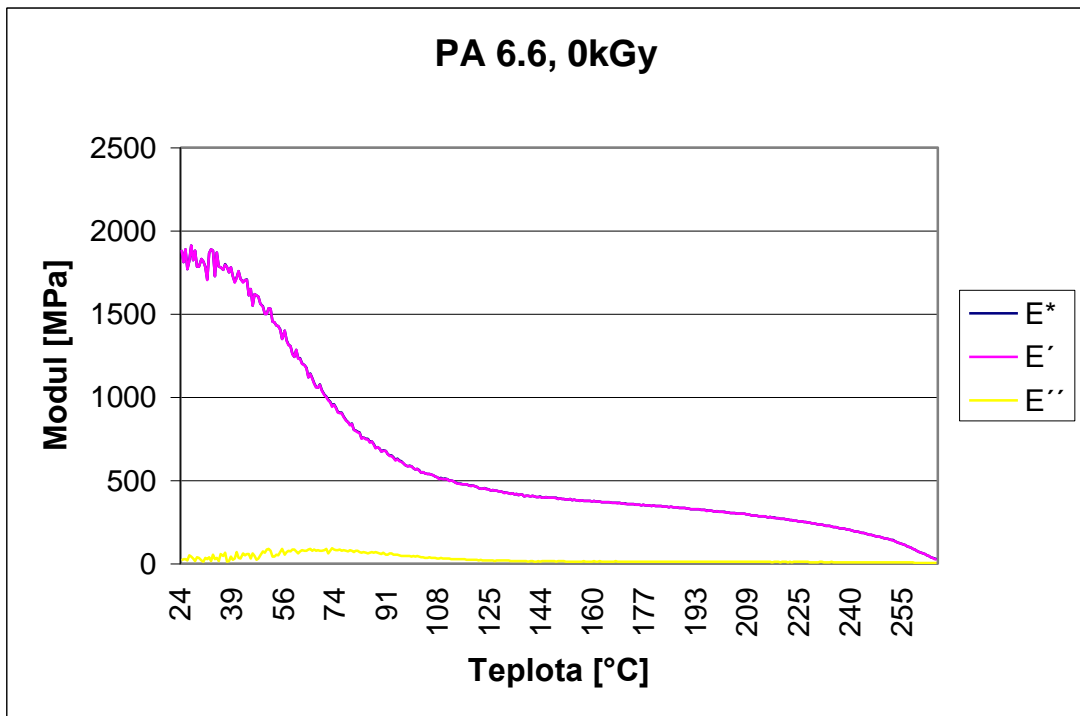
Obr. 54 . Graf zkoušky DMA pro PA 6, 100kGy



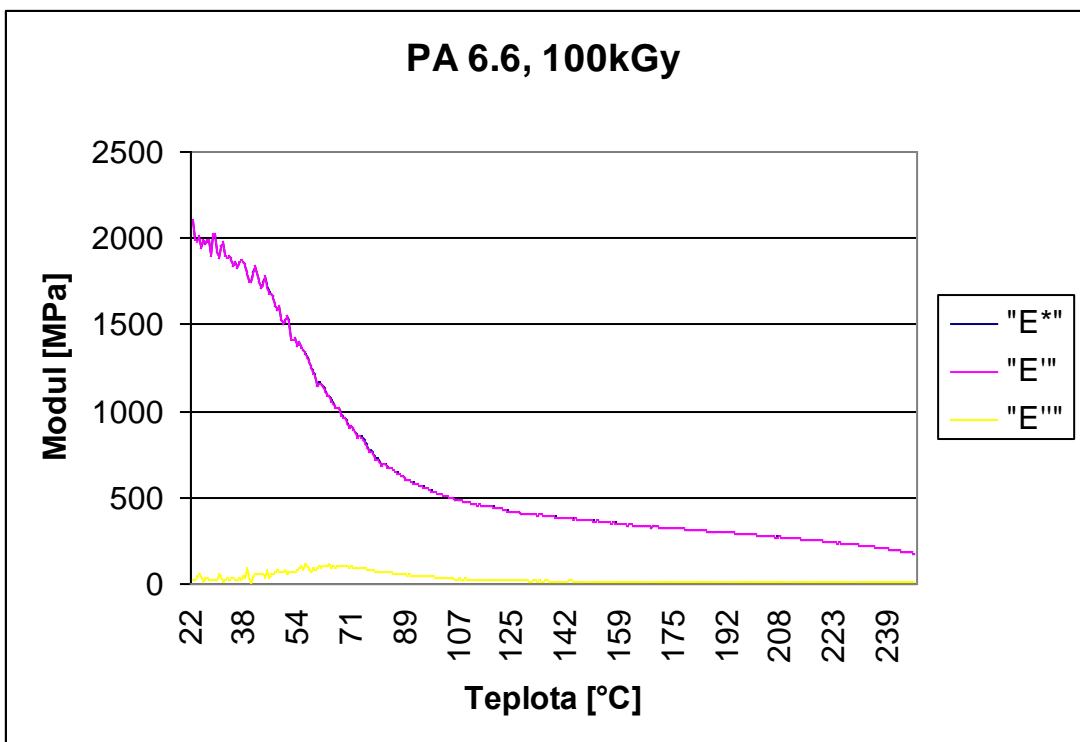
Obr. 55. Graf zkoušky DMA pro PA 6 30GF, 0kGy



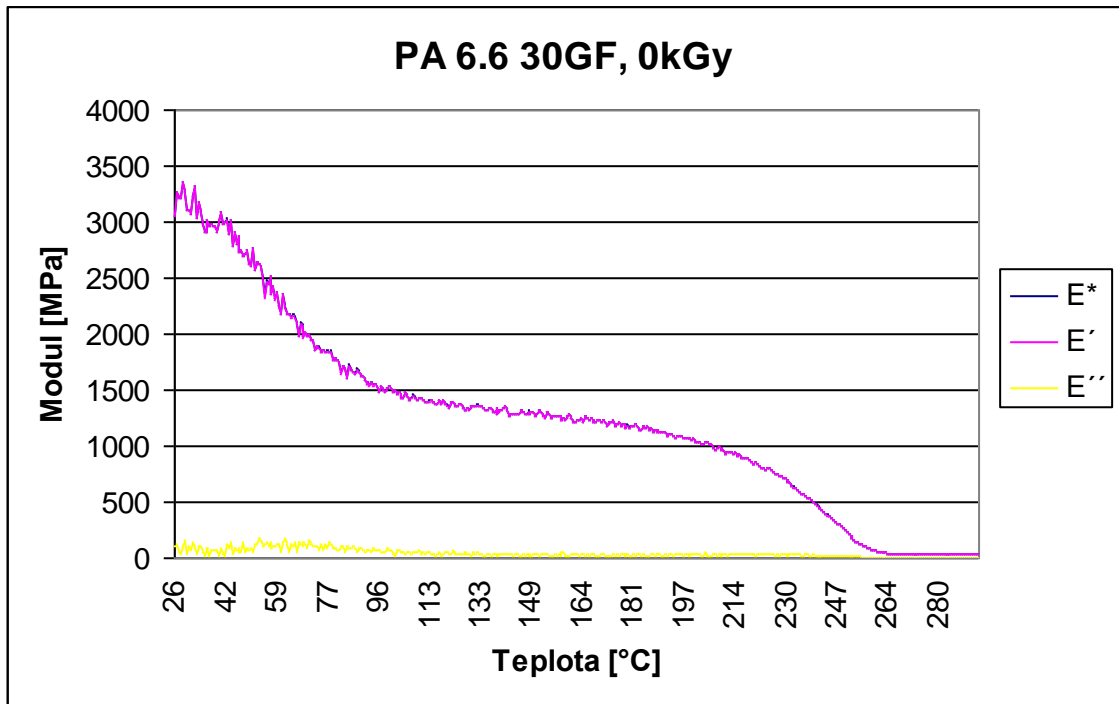
Obr. 56. Graf zkoušky DMA pro PA 6 30GF, 100kGy



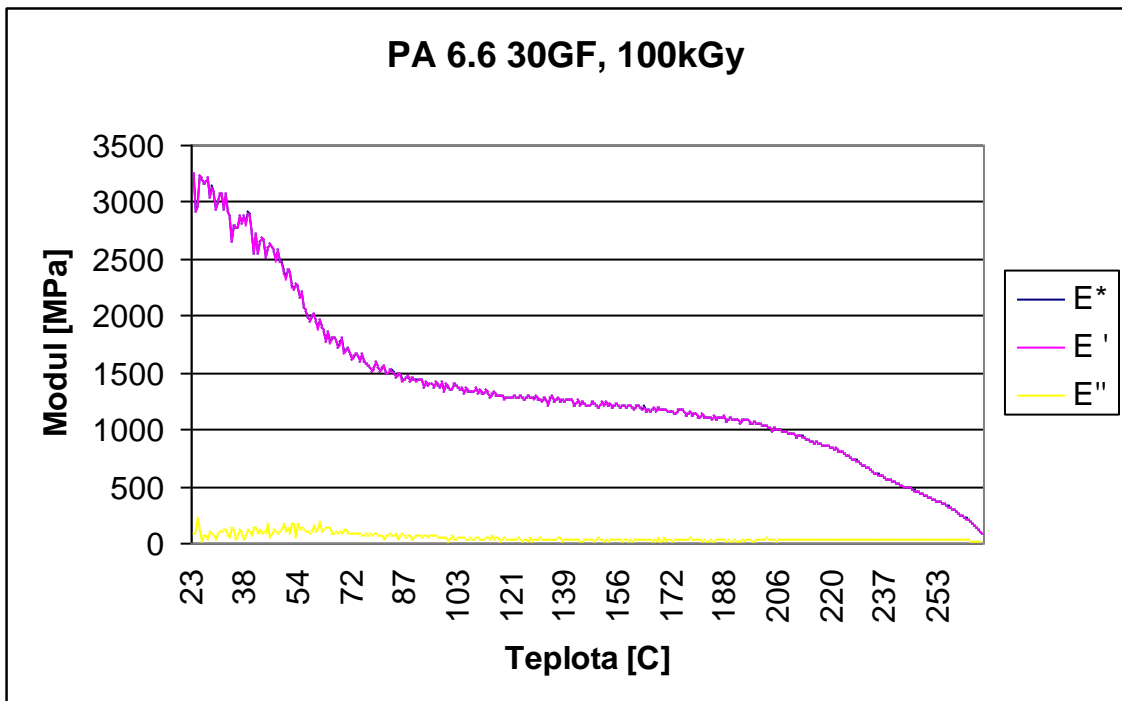
Obr. 57 . Graf zkoušky DMA pro PA 6.6, 0kGy



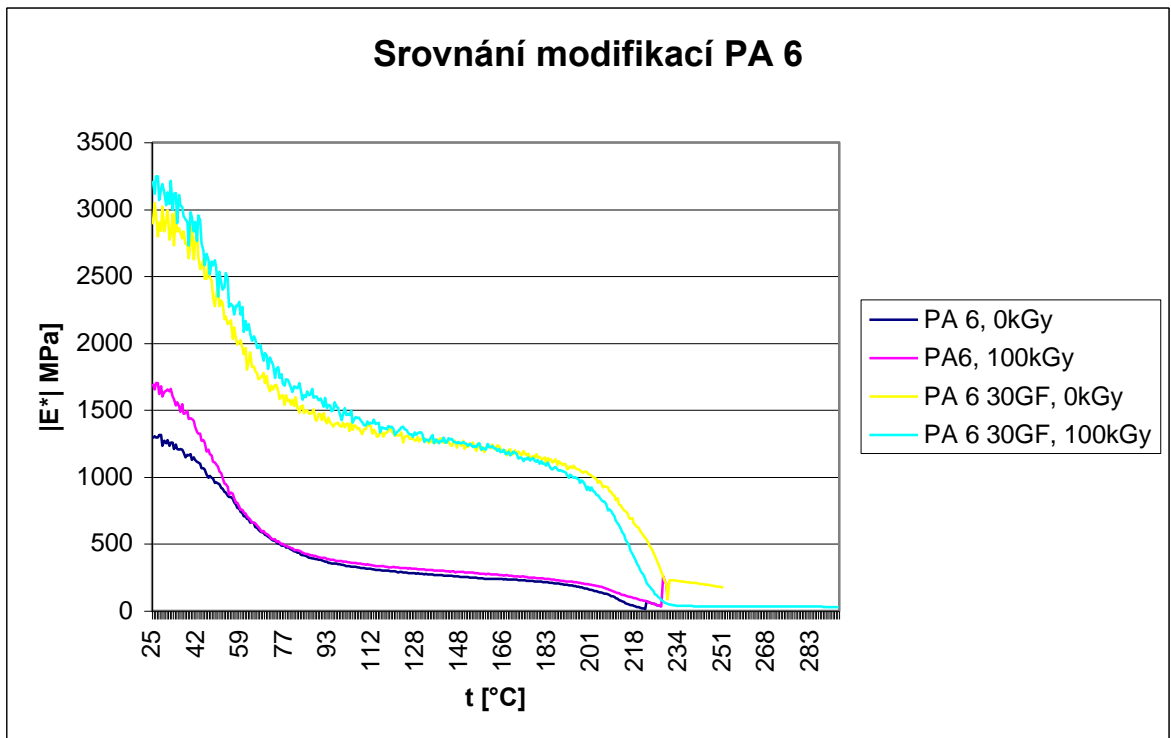
Obr. 58 . Graf zkoušky DMA pro PA 6.6, 100kGy



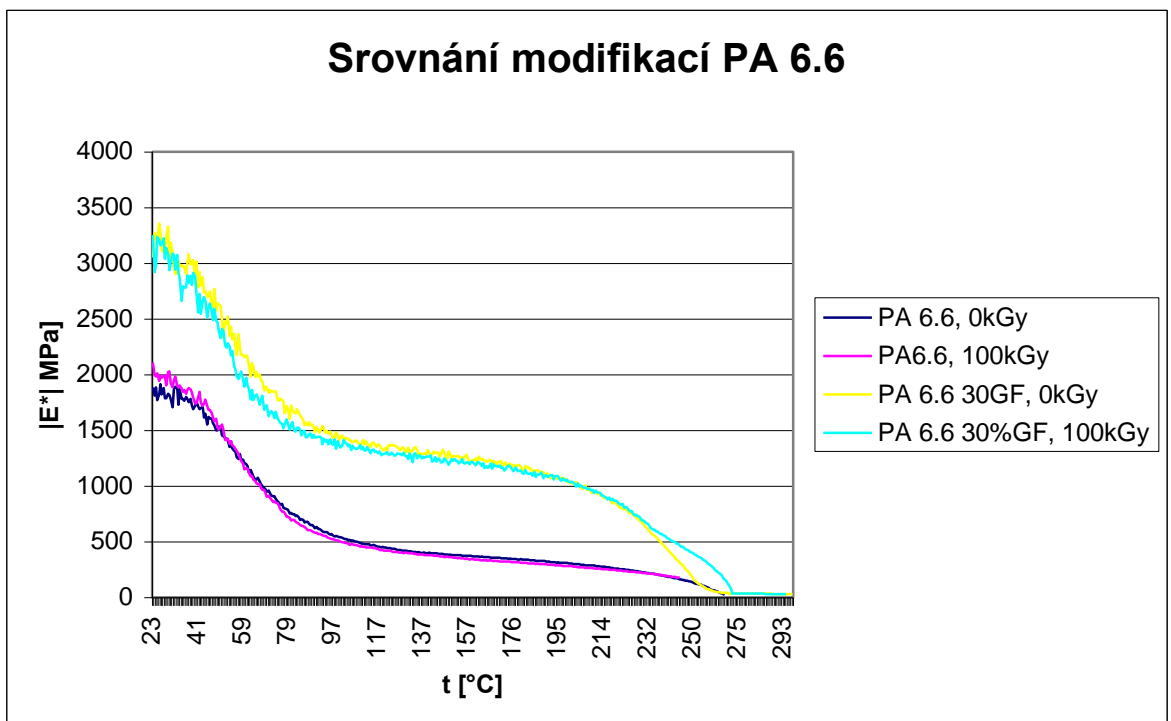
Obr. 59. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6 30GF, 0kGy



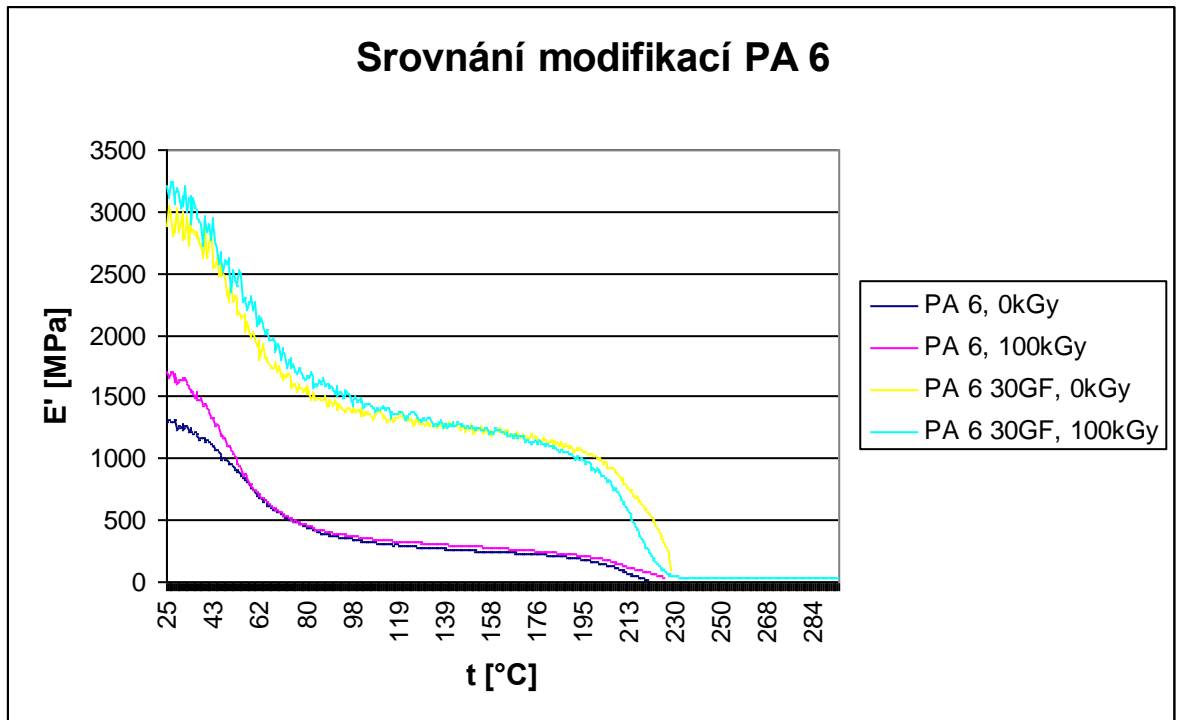
Obr. 60. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6 30GF, 100kGy



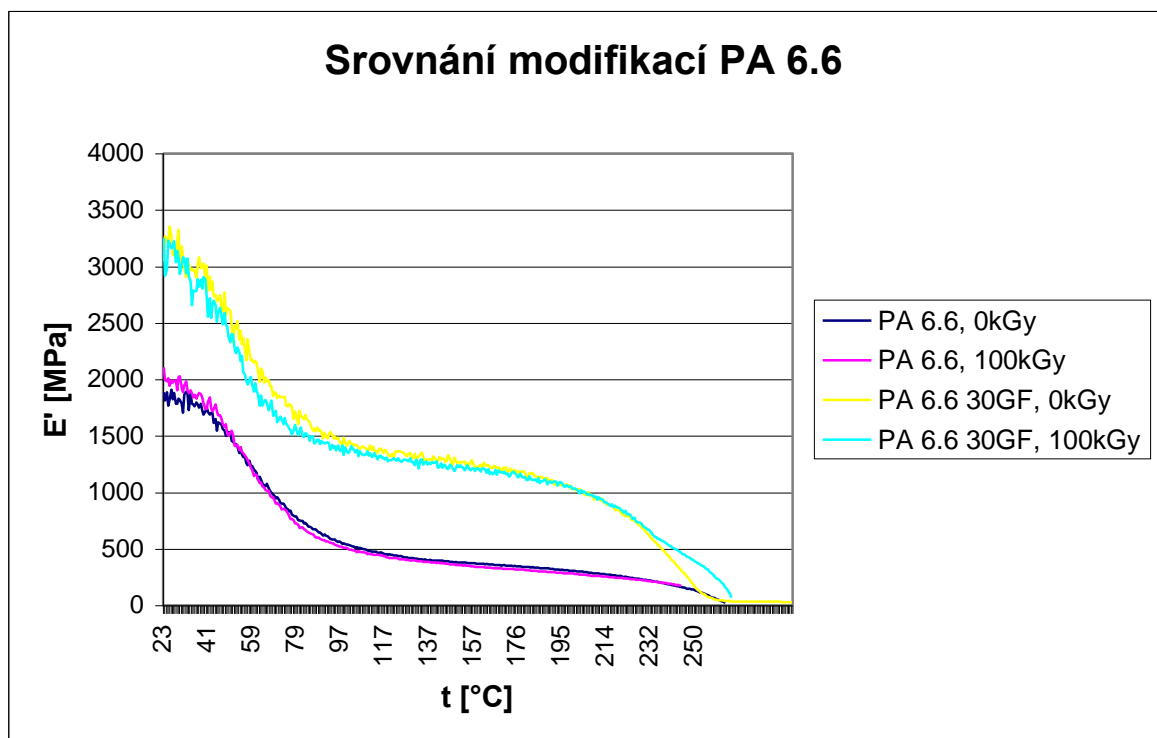
Obr. 61 . Graf závislosti $|E^*|$ na teplotě modifikovaného PA 6



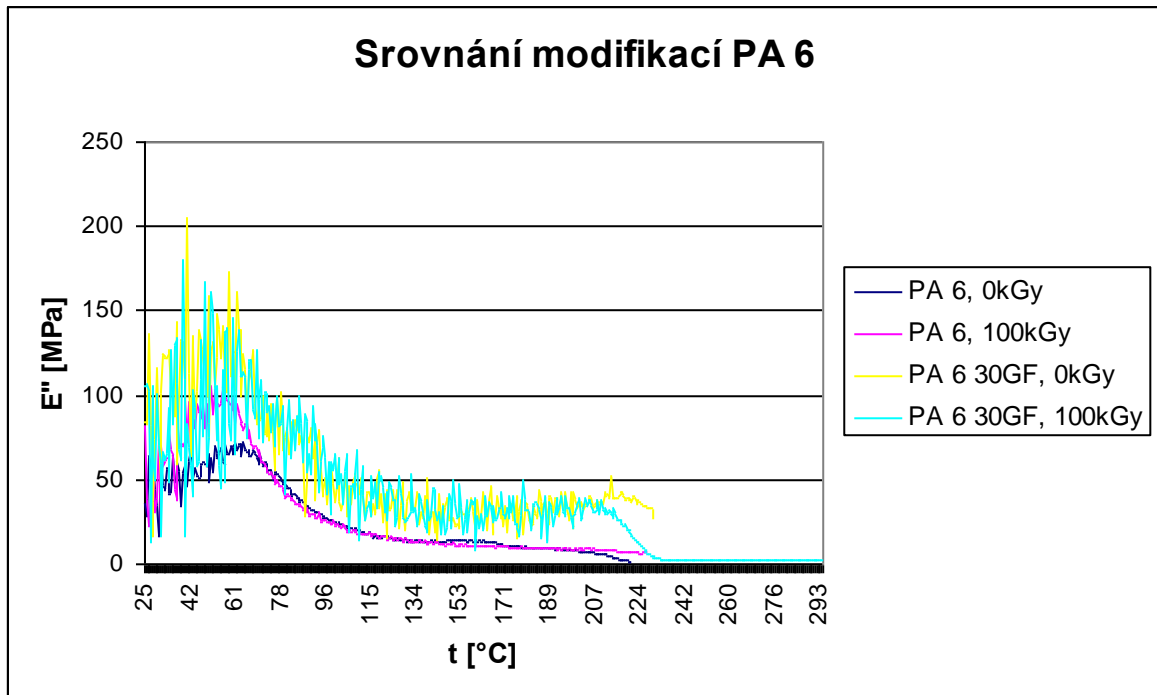
Obr. 62 . Graf závislosti $|E^*|$ na teplotě modifikovaného PA 6.6



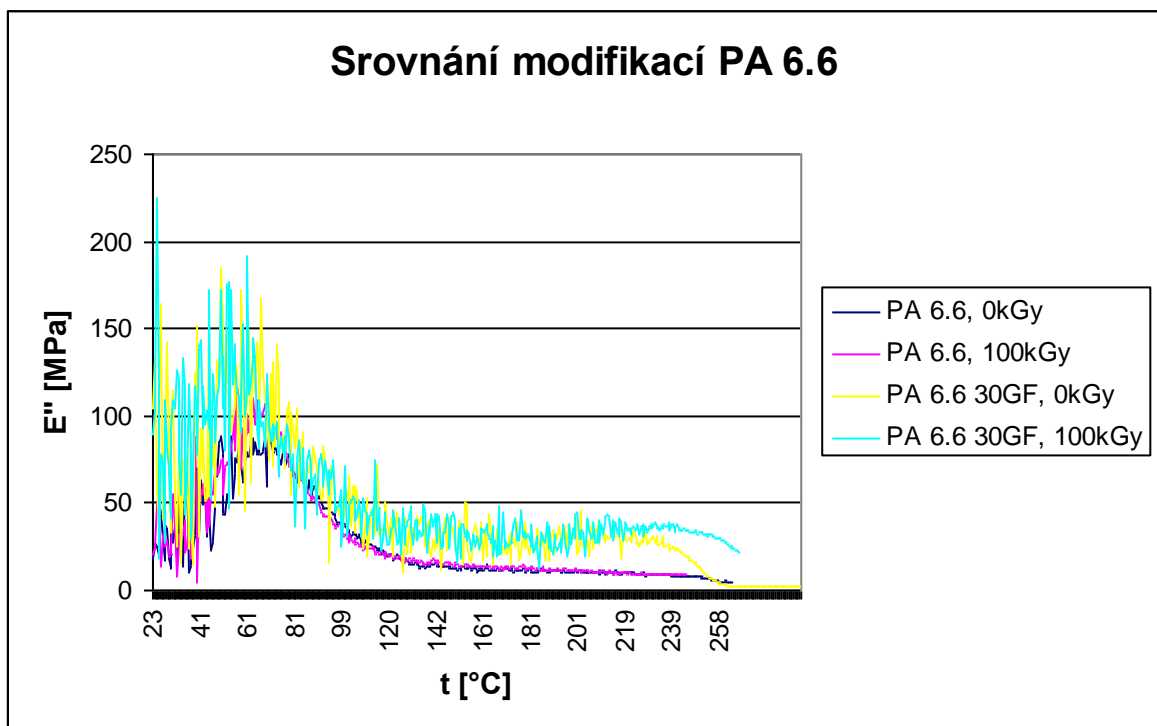
Obr. 63 . Graf závislosti E' na teplotě modifikovaného PA 6



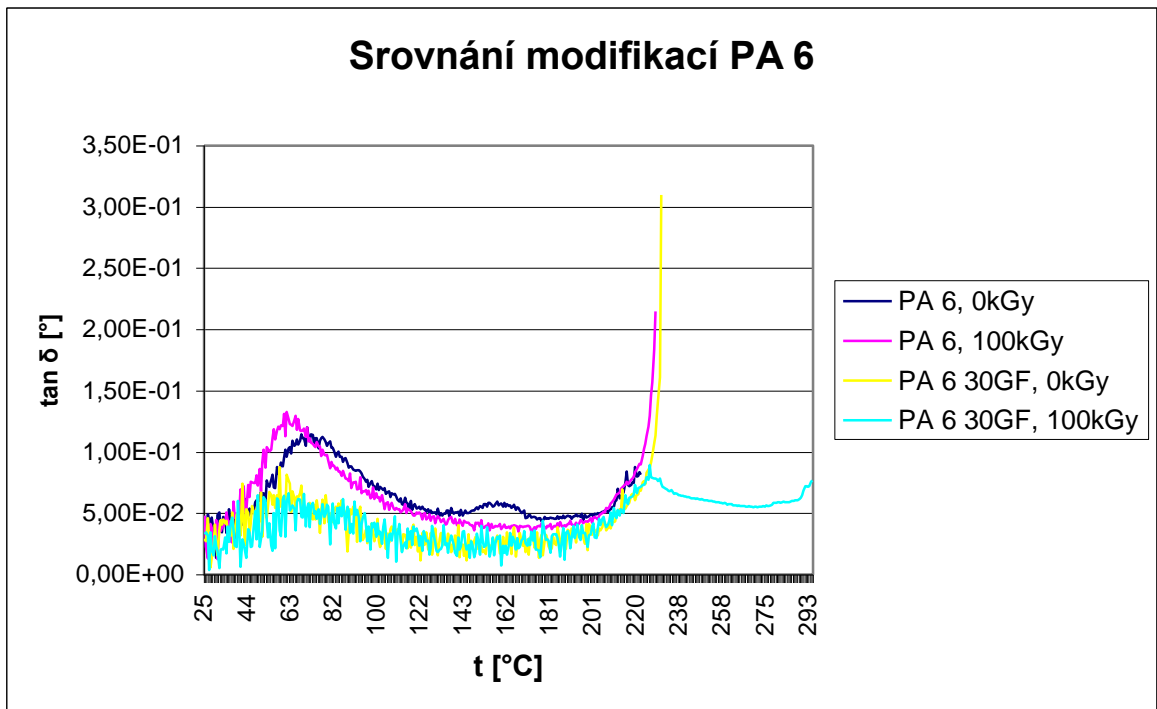
Obr. 64 . Graf závislosti E' na teplotě modifikovaného PA 6.6



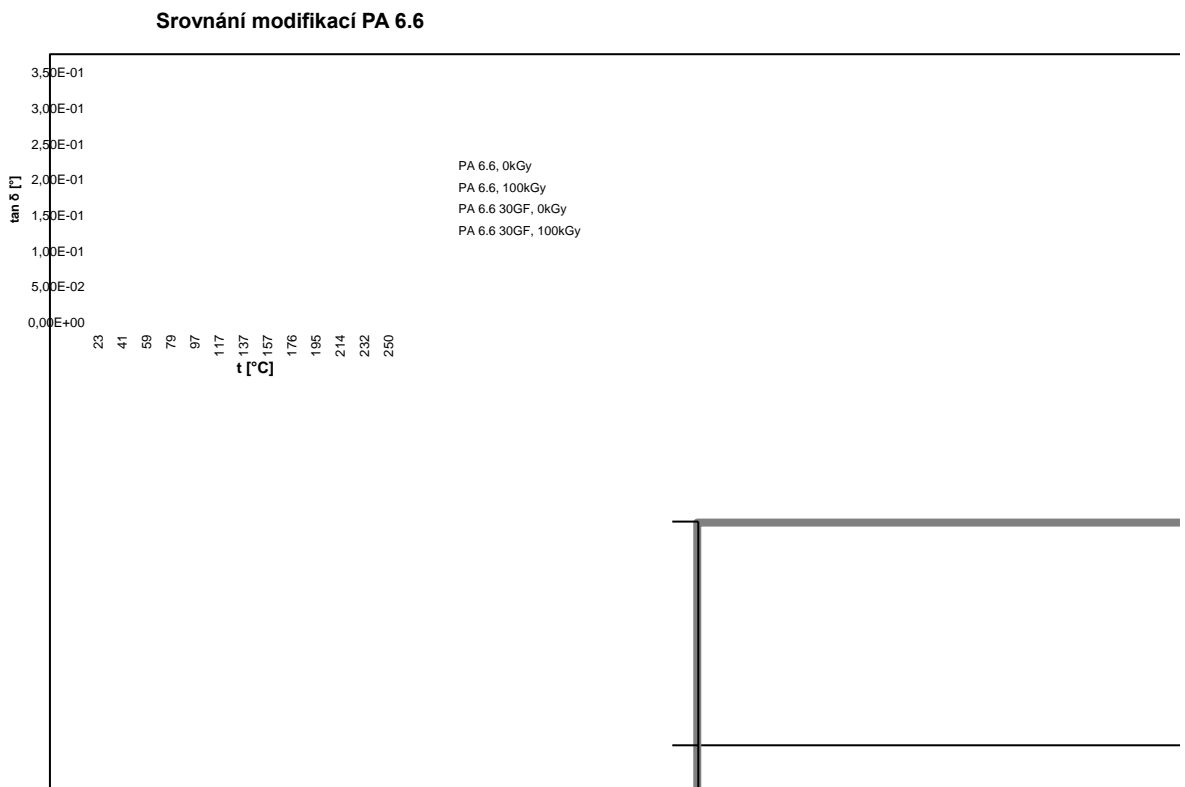
Obr. 65 . Graf závislosti E'' na teplotě modifikovaného PA 6



Obr. 66 . Graf závislosti E'' na teplotě modifikovaného PA 6.6



Obr. 67. Graf závislosti $\tan \delta$ na teplotě modifikovaného PA 6



Obr. 68. Graf závislosti $\tan \delta$ na teplotě modifikovaného PA 6.6

Vyhodnocení výsledků měření:

PA 6, 0kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [°]
při teplotě 25°C	1305,509	1305,065	28,77518	0,02
při teplotě 100°C	340,2744	339,3979	24,38286	0,07
při teplotě 170°C	235,6407	235,2926	12,79488	0,05
při teplotě 225°C	15,61943	15,56796	1,267055	0,08

PA 6, 100kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [°]
při teplotě 25°C	1603,601	1603,301	30,37658	0,02
při teplotě 100°C	372,7509	371,884	25,39252	0,07
při teplotě 170°C	262,3272	262,1235	10,33715	0,04
při teplotě 225°C	58,46355	58,09481	6,555887	0,11

PA 6 30GF, 0kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [°]
při teplotě 25°C	2962,192	2959,049	136,0093	0,05
při teplotě 100°C	1370,626	1370,114	37,07403	0,03
při teplotě 170°C	1167,234	1166,886	27,32166	0,02
při teplotě 225°C	378,9791	377,4105	34,4454	0,09

PA 6 30GF, 100kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [°]
při teplotě 25°C	3215,485	3212,919	105,9029	0,03
při teplotě 100°C	1464,388	1463,621	45,08628	0,03
při teplotě 170°C	1180,316	1179,879	30,21064	0,03
při teplotě 225°C	121,638	121,2583	9,602642	0,08

PA 6.6, 0kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [°]
při teplotě 25°C	1887,615	1887,441	25,48654	0,01
při teplotě 100°C	565,3121	563,587	44,06868	0,08
při teplotě 170°C	361,3924	361,1823	12,3176	0,03
při teplotě 225°C	252,2281	252,0237	10,14747	0,04

PA 6.6, 100kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tan δ [°]
při teplotě 25°C	1991,005	1990,945	13,63624	0,07
při teplotě 100°C	517,4846	516,2087	36,29857	0,07
při teplotě 170°C	330,6122	330,3351	13,5167	0,04
při teplotě 225°C	236,019	235,8379	9,241944	0,04

PA 6.6 30GF, 0kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tan δ [°]
při teplotě 25°C	3052,091	3050,293	104,244	0,03
při teplotě 100°C	1477,642	1476,601	42,32038	0,03
při teplotě 170°C	1231,151	1230,855	24,63188	0,02
při teplotě 225°C	780,2379	779,4974	33,9727	0,08

PA 6.6 30GF, 100kGy	E^* [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	tan δ [°]
při teplotě 25°C	3234,385	3231,791	119,1559	0,04
při teplotě 100°C	1347,588	1346,935	37,75285	0,03
při teplotě 170°C	1172,85	1172,012	44,30341	0,04
při teplotě 225°C	751,2637	750,5537	32,56321	0,04

Závěr:

Metodou Dynamicko-mechanické analýzy bylo zjištěno:

Křivka má sestupnou tendenci s neznatelným projevem konstantního průběhu modulů na teplotě.

Ztrátový úhel tan δ má pro modifikaci jak PA 6 tak PA6.6 **stoupající** tendenci se **zvyšující** se teplotou. Výjimku tvořil PA 6 ozářený plněný, který po překonání hranice 225°C měl sestupnou tendenci.

Porovnáním komplexního tahového modulu $|E^*|$:

Pro PA 6 při 25 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „ $|E^*|$ “ **zvyší** o 298 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty vyšší o cca **23**

%. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 254 MPa **vyšší** hodnota „|E*|“, což představuje cca **9 %** navýšení.

Pro PA 6 při 100 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „|E*|“ **zvýší** o 33 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty vyšší o cca **10 %**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 93 MPa **vyšší** hodnota „|E*|“, což představuje cca **8 %** navýšení.

Pro PA 6 při 170 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „|E*|“ **zvýší** o 26 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty vyšší o cca **11 %**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 13 MPa **vyšší** hodnota „|E*|“, což představuje pouhé cca **1 %** navýšení.

Pro PA 6 při 225 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6 se hodnota „|E*|“ **zvýší** o 43 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty vyšší o výrazných cca **269 %**. Při porovnání plněného PA 6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 257 MPa **nižší** hodnota „|E*|“, což představuje značné cca **211 %** navýšení.

Pro PA 6.6 při 25 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „|E*|“ **zvýší** o 103 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty vyšší o cca **6 %**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 182 MPa **vyšší** hodnota „|E*|“, což představuje pouhé cca **6 %** navýšení.

Pro PA 6.6 při 100 °C:

Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „|E*|“ **sníží** o 47 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty nižší o cca **9 %**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného

PA byla naměřena o 130 MPa **nižší** hodnota „ $|E^*|$ “, což představuje pouhé cca **10 %** snížení.

Pro PA 6.6 při 170 °C:

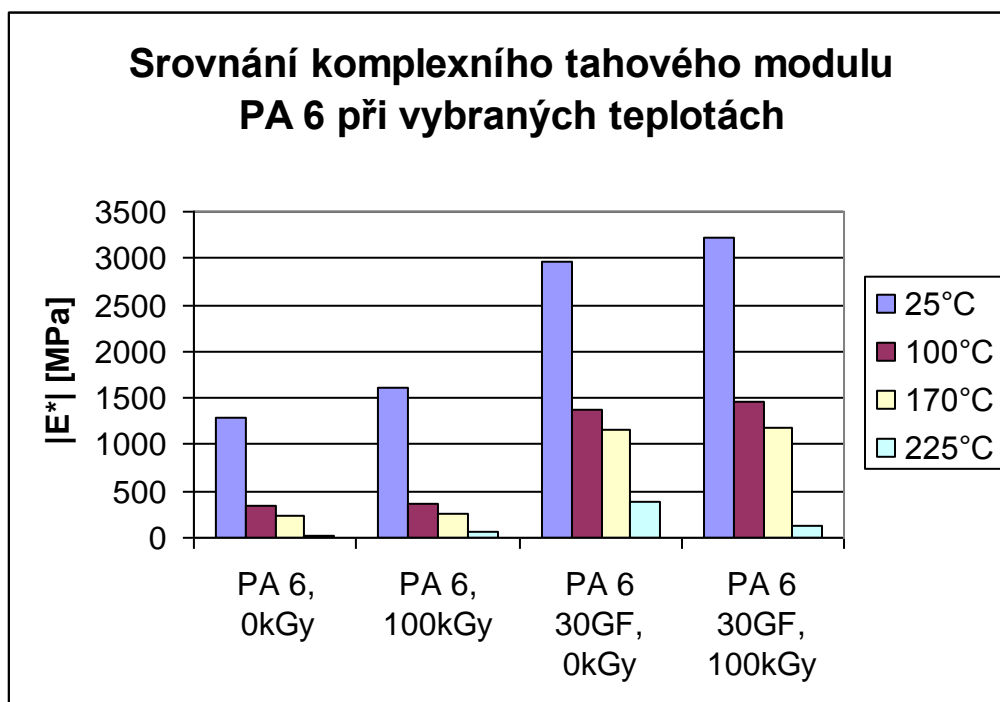
Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „ $|E^*|$ “ **sníží** o 30 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty nižší o cca **9 %**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 58 MPa **nižší** hodnota „ $|E^*|$ “, což představuje pouhé cca **5 %** snížení.

Pro PA 6.6 při 225 °C:

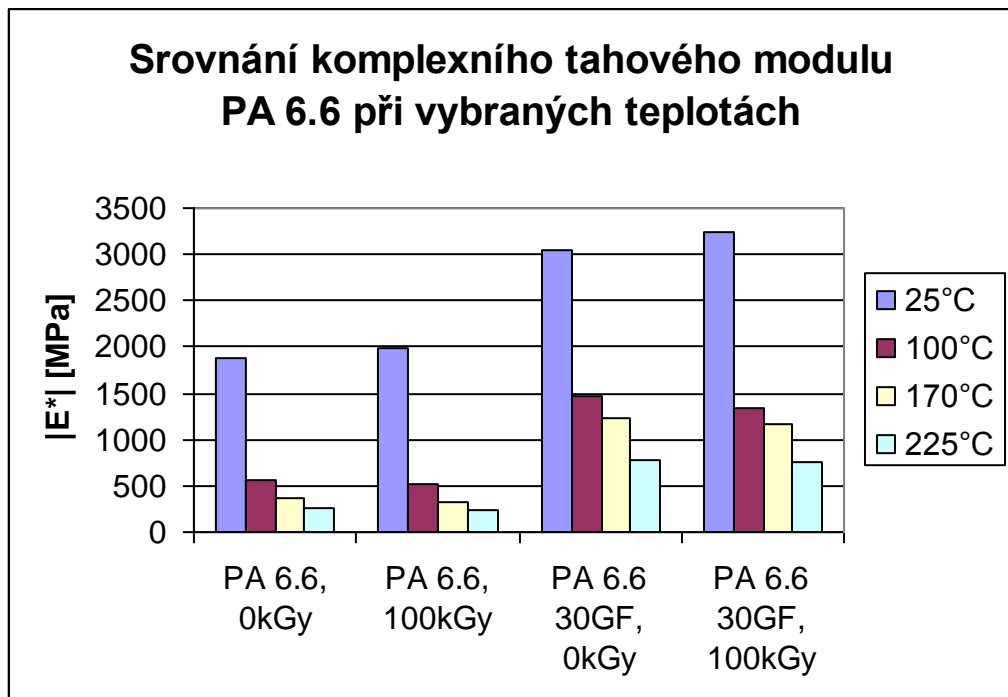
Při porovnání ozářeného dávkou 100kGy s neozářeným PA 6.6 se hodnota „ $|E^*|$ “ **sníží** o 16 MPa **než u neozářeného**, což představuje změnu naměřené hodnoty nižší o cca **7 %**. Při porovnání plněného PA 6.6 ozářeného dávkou 100kGy se stejným typem neozářeného PA byla naměřena o 29 MPa **nižší** hodnota „ $|E^*|$ “, což představuje pouhé cca **4 %** snížení.

U polyamidu 6 má **nejvyšší komplexní tahový modul** PA ozářený 100 kGy plněný se svojí hodnotou 3216 MPa při teplotě 25°C.

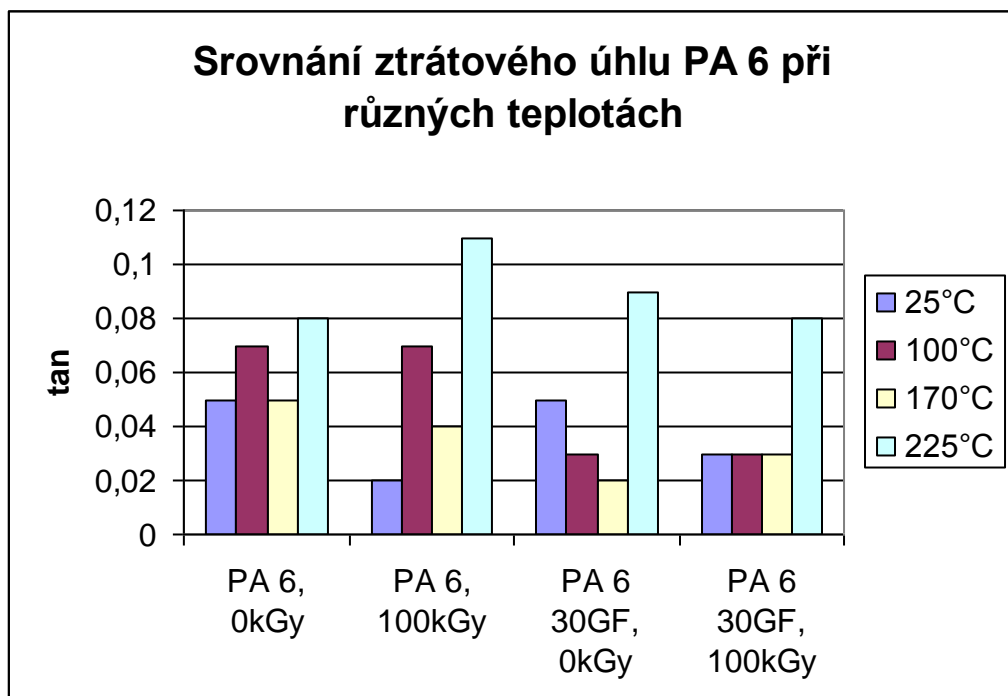
U polyamidu 6.6 má **nejvyšší komplexní tahový modul** PA ozářený 100 kGy plněný se svojí hodnotou 3234 MPa při teplotě 25°C.



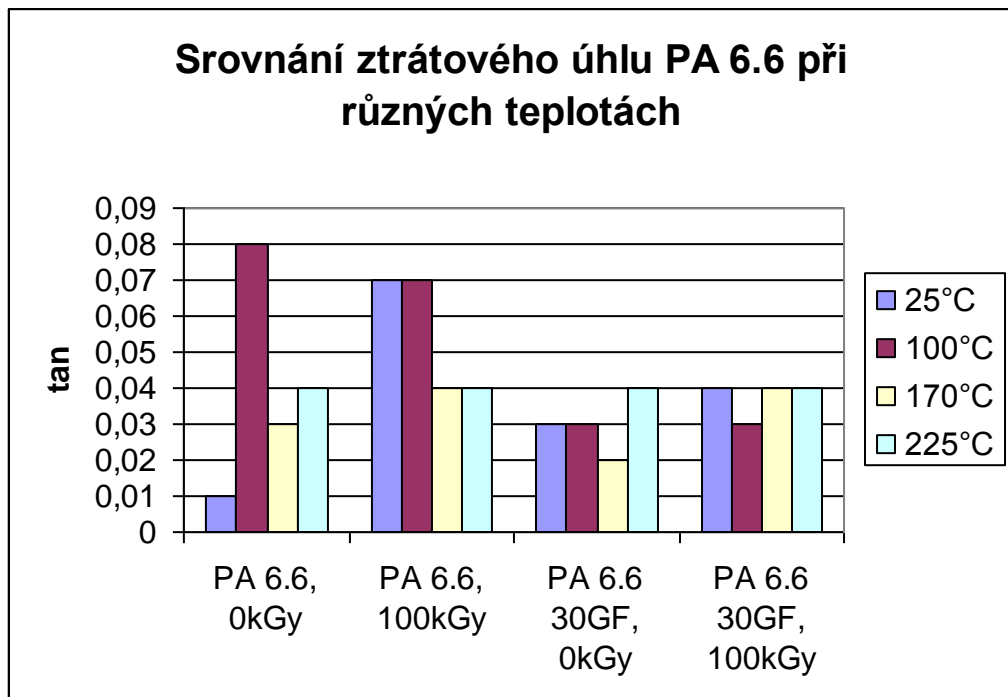
Obr. 69. Srovnání $|E^*|$ metodou DMA při různých teplotách



Obr. 70 . Srovnání $|E^*|$ metodou DMA při různých teplotách



Obr. 71 . Srovnání $\tan \delta$ metodou DMA při různých teplotách



Obr. 72 . Srovnání $\tan \delta$ metodou DMA při různých teplotách

4.10 TMA – Termomechanická analýza

Jedná se o stanovení odolnosti proti vnikání jehly při různých teplotách dle Vicata.[31]

Zkouška se provádí na stroji Perkin Elmer TMA 7.



Obr. 73 . Perkin Elmer TMA 7

Technické parametry měření:

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

Síla vyvolaná hrotem: -6500 – 8000 mN

Rychlost ohřevu: 0,1 – 100 °C/min

Kruhový průřez jehly: 1 mm²

Rozsah teplot: 70 °C – 1000 °C

Chlazení: kapalný dusík, vzduch

Vyhodnocovací program na PC

Použití:

Thermomechanický analyzátor využívá vysoko rozlišovací snímač řídicího systému, jenž je schopen poskytovat stálé zatížení bez ohledu na rozměrovou změnu. Slouží pro určování modulu v tlaku, penetrace a lineárního součinitele roztažnosti popřípadě smrštění.

Vhodné pro kaučuk, elastomery a termoplasty. Touto metodou není možné měřit taveninu.

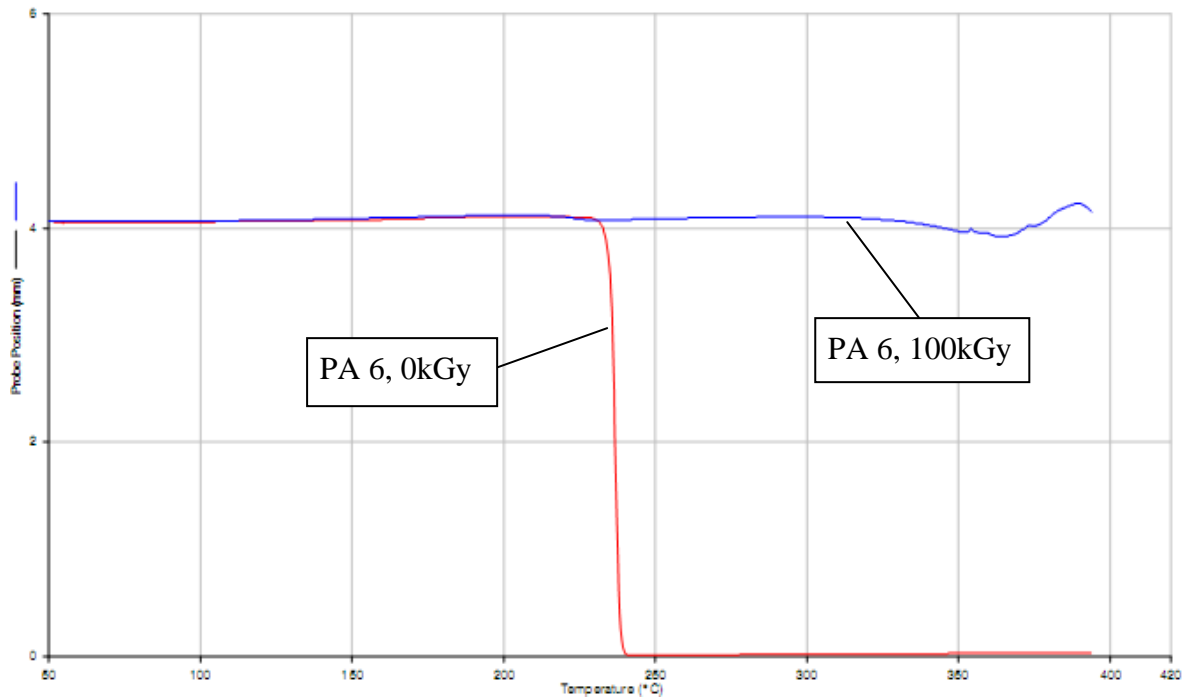
4.10.1 Vlastní měření dynamických vlastností

použitý vzorek: pro každý druh materiálu byl použit 1 vzorek

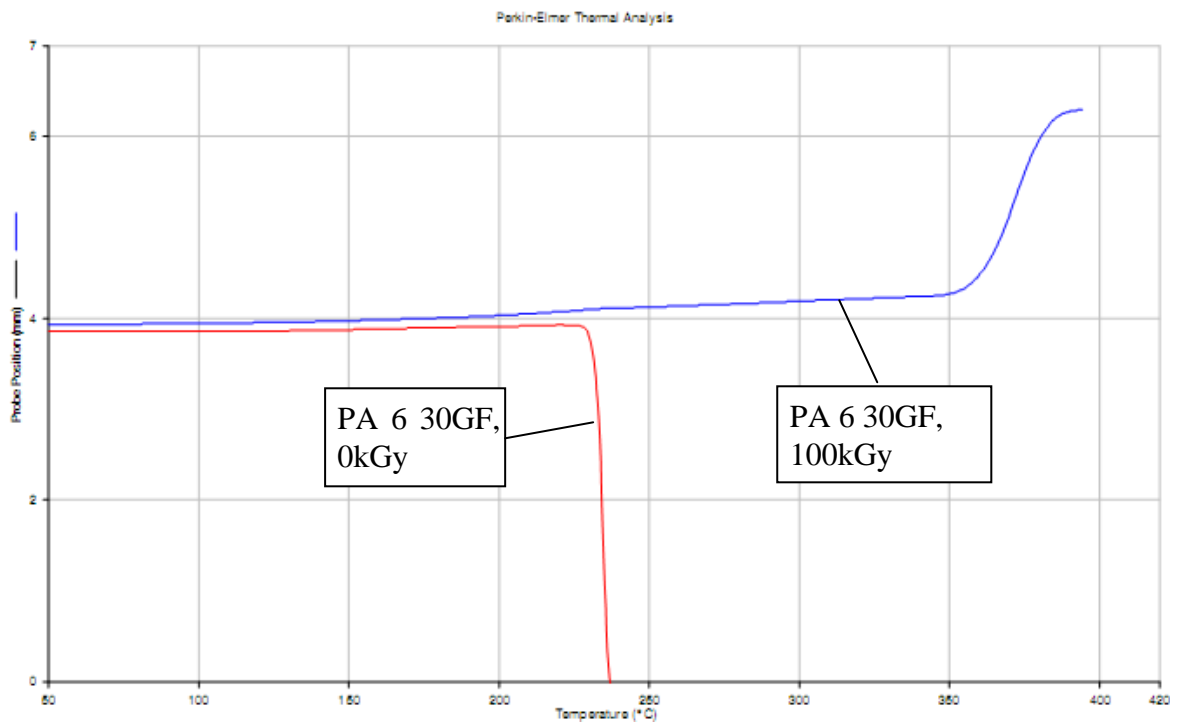
obdélníková tyčinka- 4 x 10 x 10 mm (h x b x l)

Postup měření:

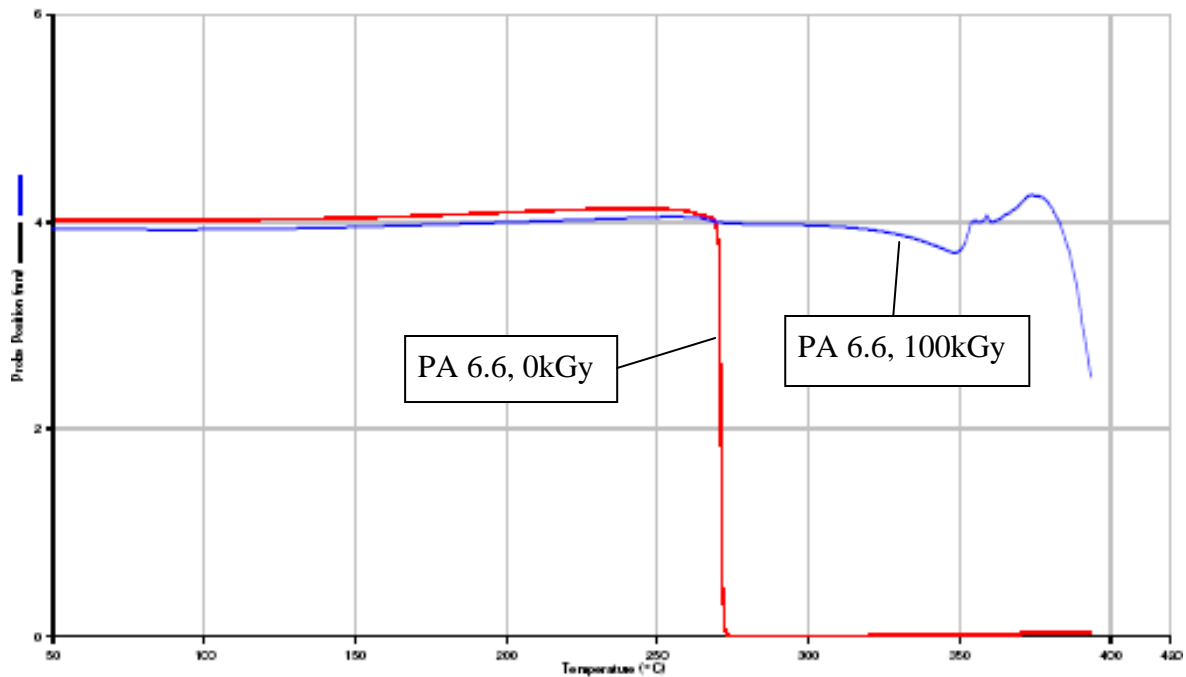
Vložení vzorku do zařízení. Nastavení konstantního zatížení silou 10 N. Předehřev na 50 °C a výdrž na této teplotě 1 min. Následuje ohřev od 50 do 400 °C rychlostí 20 °C/min. SW program vyhodnotí závislost hloubky průniku na teplotě.



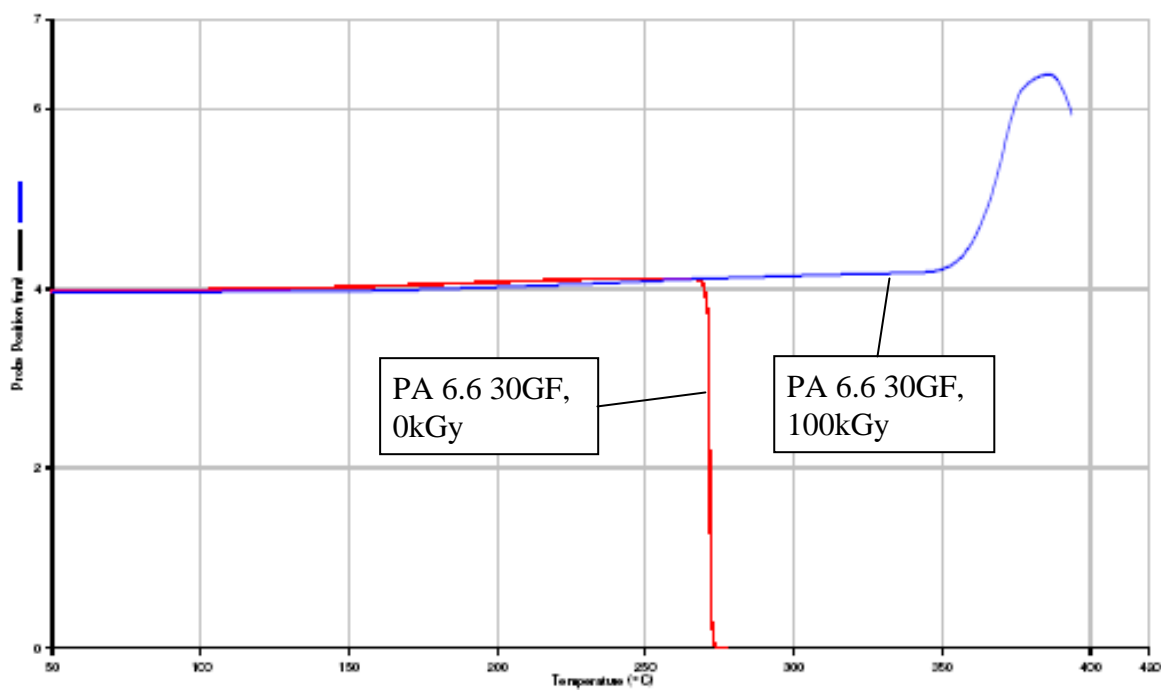
Obr. 74. Graf TMA zkoušky pro neplněný PA 6



Obr. 75. Graf TMA zkoušky pro plněný PA 6



Obr. 76. Graf TMA zkoušky pro neplněný PA 6.6



Obr. 77. Graf TMA zkoušky pro plněný PA 6.6

Závěr:

Zatímco neozářený PA 6 ztrácí svou teplotní stabilitu při dosažení teploty cca 240°C, PA 6 ozářený dávkou 100 kGy ztrácí svou stabilitu až při teplotách nad 350°C. Totéž platí i pro PA 6 plněný 30% skleněných vláken.

Neozářený PA 6.6 ztrácí svou teplotní stabilitu při 270°C, ozářený dávkou 100 kGy je odolný teplotám až nad 350°C.

Z výsledků měření vyplývá, že ozáření má značný vliv na teplotní odolnost polyamidů.

4.11 Stanovení hořlavosti materiálů použitých v interiéru vozidla

Daná zkouška byla provedena pro neplněné, plněné 30 % skelného vlákna, neozářené i ozářené 100 kGy PA 6 a PA 6.6. Byl použit jeden vzorek od každého z typů zkoušených polyamidů. Byla sledována shořelá vzdálenost tělesa, rychlost hoření a chování materiálu.

Zkouška stanovení hořlavosti materiálů v interiéru vozidla byla provedena podle ČSN ISO 3795.

Použité zkušební zařízení:

Spalovací komora pro zkoušení hořlavosti materiálů použitých v interiéru vozidla

Zdroj plamene: Bunsenův kahan s vnitřním průměrem 9,5 mm

Posuvné měřítko 150 mm

Pravítko kovové 500 mm

Stopky mechanické

Postup zkoušení:

Jednotlivá tělesa (150 x 10 x 3,8) mm byla nejprve kondicionována při teplotě 23°C na dobu 48 hodin, při 50% relativní vlhkosti. Poté byla horizontálně uložena ve spalovací komoře pro zkoušení hořlavosti materiálů použitých v interiéru vozidla nad kahan. Výška plamene byla 38 mm a doba ožehování činila 15 s. Rychlost hoření byla měřena na horním povrchu (odvráceném od plamene). Při zkoušení nebylo použito digestoře.

Výsledky zkoušení:

Výsledky zkoušení jsou uvedeny v tabulce (Tab.11)

Zkušební těleso	Shořelá vzdálenost (mm)	Čas hoření (s)	Rychlost hoření (mm.min-1)	Chování materiálu
PA 6, 0kGy	80	384	12,5	hoří oranžovomodrým plamenem
PA 6, 100kGy	80	794	6,05	hoří oranžovým plamenem
PA 6 30GF, 0kGy	80	469	10,2	hoří oranžovým plamenem
PA 6 30GF, 100kGy	0	0	0	hoří oranžovým plamenem
PA 6.6, 0kGy	0	0	0	hoří oranžovomodrým plamenem
PA 6.6, 100kGy	80	774	6,2	hoří oranžovým plamenem
PA 6.6 30GF, 0kGy	80	550	8,73	hoří oranžovým plamenem
PA 6.6 30GF, 100kGy	0	0	0	hoří oranžovomodrým plamenem

Tab.11. Hořlavost materiálů

Závěr:

Zkouška stanovení hořlavosti materiálů byla zaměřena na posouzení vhodnosti jejich užití v interiéru vozidla z hlediska odolnosti vůči hoření.

U PA 6 a PA 6.6 docházelo k odkapávání hořící taveniny, která na podložce postupně uhasínala, což nesplňuje optimální požadavky pro umístění do interiéru vozidla.

U PA 6 ozářeného a PA 6.6 ozářeného došlo k odpadáváním hořících kusů, které na podložce postupně uhasínaly, což také nikterak nesplňuje požadavky pro umístění do interiéru vozidla.

U materiálů PA 6 30GF, 0kGy; PA 6 30GF, 100kGy; PA 6.6 30GF, 0kGy a PA 6.6 30GF, 100kGy během zkoušky nebyly zaznamenány žádné odpadávající hořící zbytky ani částice. Ba dokonce došlo k uhašení plamene před dosažením první měřící značky u PA 6 30GF, 100kGy a PA 6.6 30GF, 100kGy, proto se tedy tyto materiály jeví vhodnými k užití v interiéru vozidla.

Stanovení hořlavosti materiálů dle stupňů hořlavosti:

Stupně 0 dosáhly PA6, 0kGy; PA6 100kGy; PA6 30GF; PA6.6, 100kGy; PA6.6 30GF.

Stupně 1 nedosáhl žádný z uvedených polyamidů.

Stupně 2 dosáhly PA6 30GF, 100kGy; PA6.6, 0kGy; PA6.6 30GF, 100kGy.

Avšak z důvodu provedení zkoušky pouze na jednom vzorku od každého materiálu, nelze činit jednoznačné závěry.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnat mechanické vlastnosti pro polyamid 6 neplněný (FRIANYL B 63 VN) a plněný (FRIANYL B 63 VN GV 30, 30% skelného vlákna). Dále pak porovnání mechanických vlastností polyamidu 6.6 neplněný (FRIANYL A 63 VN) a plněný (FRIANYL A 63 VN GV 30, 30% skelného vlákna). Jednalo se o vzorky neozářené a ozářené dávkou 100 kGy (ionizačním elektronovým zářením).

Výsledky jednotlivých zkoušek:

Tahová zkouška

Při tahové zkoušce bylo zjištěno, že při teplotě okolí, která činila 23°C, dochází ozářením 100 kGy k vylepšení meze pevnosti u neplněného i plněného polyamidu 6 a polyamidu 6.6. Zároveň vlivem ozáření dávkou 100 kGy došlo u všech typů mnou zkoušených polyamidů k poklesu modulu pružnosti.

Porovnáním jednotlivých neplněných a plněných polyamidů bylo zjištěno, že nejlepších vlastností dosáhly plněný neozářený PA 6 a PA 6.6, jejichž hodnoty byly takřka shodné. (str. 83)

Ohybová zkouška

Při ohybové zkoušce bylo zjištěno, že při teplotě okolí, která činila 23°C, dochází ozářením 100 kGy k vylepšení meze pevnosti a modulu pružnosti u neplněného i plněného polyamidu 6 a polyamidu 6.6.

Porovnáním neplněného a plněného materiálu dochází ke zlepšení vlastností vlivem plnění. Nejlepších vlastností dosáhl plněný ozářený PA 6. (str. 90)

Rázová houževnatost

Při zkoušce rázové houževnatosti bylo zjištěno, že při teplotě okolí, která činila 25°C, dochází ozářením 100 kGy k nepatrnému zlepšení rázové houževnatosti oproti neozářenému u neplněného i plněného polyamidu 6 a polyamidu 6.6.

Při teplotě -25°C je situace podobná. Vlivem ozáření 100 kGy byl nárůst rázové houževnatosti oproti neozářenému polyamidu nepatrný. To platilo jak pro neplněný tak pro plněný materiál. (str. 103)

Měření pomocí DSC

Ozářením snižuje teplotu tání u plněného i neplněného PA 6 a PA 6.6 oproti neozářenému PA. Teplota tání pro neplněný materiál je nejnižší u PA 6 při ozáření 100 kGy. U plněného polyamidu dochází ke snížení teploty tání oproti neozářenému nejvíce u PA 6 ozáření 100 kGy. Entalpie se ozářením rovněž snižuje u neplněného i plněného PA. Entalpie pro neplněný materiál je nejnižší u PA 6, 100 kGy. U plněného polyamidu dochází ke snížení entalpie oproti neozářenému nejvíce u PA 6, 100 kGy. (str. 107-108)

Měření pomocí DMA

Při měření dynamicko mechanické analýzy komplexní modul v tahu klesá se vzrůstající teplotou. Naopak vzrůstající tendenci se zvyšující se teplotou měl ztrátový úhel. Oproti neplněnému neozářenému PA 6 dochází u neplněného ozářeného PA 6 k nárůstu modulu. Totéž platí pro PA6 plněný, kde došlo k narůstání modulu až do teploty 170°C . PA 6.6 neplněný neozářený a PA 6.6 plněný neozářený mají moduly vyšší oproti týmž polyamidům ozářeným od hodnoty 25°C . (str. 122-123).

Polyamid 6 má nejvyšší komplexní tahový modul při použití plniva a ozáření 100 kGy se svojí hodnotou 3216 MPa při teplotě 25°C .

Polyamid 6.6 má nejvyšší komplexní tahový modul při použití plniva a ozáření 100 kGy se svojí hodnotou 3234 MPa při teplotě 25°C .

Měření pomocí TMA

Na tepelnou odolnost PA 6 a PA6.6 má ozáření značný vliv. U neozářených vzorků dochází při dosažení dané teploty tání k rychlému poklesu odolnosti proti průniku jehly, až k úplné ztrátě jejich odolnosti v závislosti na teplotě. Ozářením vzorků dávkou 100 kGy jejich teplotní odolnost značně vzrostla a to téměř o 50 %. Plněním se částečně zvyšuje teplotní odolnost oproti neplněným vzorkům. (str. 127 -128)

Stanovení hořlavosti

V případě stanovení hořlavosti v interiéru vozidla mělo ozáření dávkou 100 kGy rozhodující vliv na hořlavost, respektive nehořlavost materiálu. Ozářený jak PA 6 tak PA 6.6 výrazně snížil svoji dobu hoření, kdy sice došlo k hoření materiálu na nepatrnou chvíli, ale v zápětí byl plamen okamžitě uhašen. Výjimkou byl ozářený PA 6.6, který zvýšil svoji dobu hoření oproti polyamidu neozářenému.

Ozáření a plnění skelným vláknem má pozitivní vliv na vlastnosti polyamidu. Ozařováním materiál získává pevnost, tuhost a odolnost při vyšších teplotách. Při plnění skelným vláknem má materiál větší pevnost a modul pružnosti než polyamidová matrice.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SOVA, M. – KREBS, J. a kolektiv: *Termoplasty v praxi: aktuální stav červenec 2003*, Verlag Dashöfer, 2003
- [2] BAREŠ, R. A.: *Kompozitní materiály*, Praha: STNL, 1988, 1.vydání
- [3] AGARWAL, B.D. – BROUTMAN, L. J.: *Vláknové kompozity*, Praha: STNL 1987
- [4] VESELÝ, K: *Plasty a kaučuk*, Praha: SNTL, 1981
- [5] ŠUBA, O.: *Dimenzování a navrhování výrobků z plastů*, Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001, skripta
- [6] CRAWFORD, R. J.: *Plastic Engineering - 3 rd Edition*, Oxford: Butterworth – Heinemann, 1998
- [7] BEISER, A.: *Úvod do moderní fyziky*, Praha: Academia, 1975
- [8] MAYER-KUCKUK, T.: *Fyzika atomového jádra*, Praha: STNL, 1979
- [9] HORÁK, Z. – KRUPKA, F.: *Fyzika svazek 2*, Praha: STNL, 1976
- [10] CHAPIRO, A.: *Radiation chemistry of polymeric systems*, New York: Interscience Publisher, 1962
- [11] <<http://www.bgs.de>>
- [12] RYBNÍKÁŘ, F.: *Makromolekulární chemie I*, Brno: VUT, 1988, skripta
- [13] DROBNÝ, J. G.: *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press, 2003
- [14] MELBERG, R. S.: *Radiation processing*, SRI, 1978
- [15] DOLE, M.: *The radiation chemistry of macromolecules*, New York and London: Academic Press, 1972
- [16] RAAB, M.: *Plasty a kaučuk*, Praha: SNTL, 1986
- [17] SCHÄTZ, M. – Vondráček, P. : *Zkoušení polymerů*, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1979, skripta
- [18] NEZBEDOVÁ, E, - KUČERA, J.: *Plasty a kaučuk*, Praha: STNL. 1998
- [19] KOLEKTIV AUTORŮ: *Základy fyziky polymerů*, Praha: Macro, 1998

-
- [20] VANÍČEK, J.: *Metody termické analýzy*: TF, TU Liberec, 1995
- [21] ČSN EN ISO 527-1, 527 -2 [norma]
- [22] ČSN EN ISO 178 [norma]
- [23] ČSN EN ISO 179/1e [norma]
- [24] ČSN EN ISO 11 357[norma]
- [25] ČSN ISO 46 64 [norma]
- [26] ČSN ISO 306 VST/A 10 [norma]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ΔH	Entalpie [J/g]
ε^0	Deformace při maximální amplitudě [-]
ε_1	Poměrné prodloužení [-]
ε_b	Poměrné zkrácení šířky [-]
ε_f	Deformace odpovídající ohybu [-]
ε_h	Poměrné zkrácení výšky [-]
ε_p	Protažení [%]
ε_{Rm}	Protažení při maximálním napětí [%]
ε_t	Tažnost [%]
ε_Z	Protažení při přetržení [%]
η	Průměrná chyba [-]
ν	Poissonova konstanta [-]
σ	napětí v tahu, ohybu [MPa]
σ^0	Napětí při maximální amplitudě [MPa]
σ_E	Mez pružnosti [MPa]
σ_f	Napětí v ohybu [MPa]
σ_K	Mez kluzu [MPa]
σ_m	Pevnost matrice [MPa]
σ'_m	Pevnost matrice při přetržení vlákna [MPa]
σ_P	Mez pevnosti [MPa]
σ_U	Mez úměrnosti [MPa]
$\bar{\sigma}_m$	Průměrná pevnost vlákna [MPa]
Φ	Tepelný tok [mW]
$\bar{\sigma}$	Střední kvadratická chyba aritmetického průměru [-]

\bar{g}	Střední pravděpodobná chyba [-]
a_{cN}	Rázová houževnatost u těles s vrubem [kJ/m^2]
a_{cU}	Rázová houževnatost u těles bez vrubu [kJ/m^2]
a_n	Houževnatost pro metodu Izod [kJ/m^2]
b	Šířka vzorku [mm]
E	Modul pružnosti v tahu, ohybu [MPa]
$ E^* $	Komplexní tahový modul [MPa]
E'	Reálná část tahového modulu elasticity [MPa]
E''	Imaginární část ztrátového tahového modulu elasticity [MPa]
F	Zatěžující síla [N]
$F(m)$	Síla nutná k přeražení vzorku [N]
F_E	Síla na mezi pružnosti [N]
F_K	Síla na mezi kluzu [N]
F_{\max}	Maximální zatěžující síla [N]
F_U	Síla na mezi úměrnosti [N]
h	Výška vzorku [mm]
l	délka tělesa [mm]
l	délka tělesa po přetržení [mm]
L	Rozpětí podpěr [mm]
l_r	délka po protažení [mm]
R_B	Mez pevnosti při přetržení [MPa]
R_m	Mez pevnosti [N/mm]
s	Směrodatná odchylka [1]
$S(m)$	Dráha, kterou kladivo urazí při přerážení vzorku [mm]
s_1, s_2	Průhyb [mm]

s^2	Rozptyl [1]
T_G	Teplota skelného přechodu [°C]
$\text{tg } \delta$	Ztrátový úhel [1]
T_m	Teplota tání [°C]
ν	Variační koeficient [%]
V_f	Objem matrice [1]
V_{krit}	Kritický objem matrice [1]
V_{min}	Minimální objem matrice [1]
$v(m)$	Rychlost maximální při dopadu kladiva na vzorek [m/s]
W	Celková energie [J]
W	Práce odečtená na stupnici po přeražení [J]
W_{celk}	Celková skutečná práce [J]
w_h	Zbývající energie [J]
w_i	Práce spotřebovaná na iniciaci trhliny [J]
w_k	Ztráty třením [J]
W_o	Hodnota volného kyvu odečtená ze stejné výšky
w_p	Práce spotřebovaná na odmrštění přeraženého tělesa [J]
W_{TT}	
L	Maximální pro přeražení [J]
\overline{W}_z	Hodnota energie odečtená při volném kyvu a odmrštění přeraženého tělesa [J]
	Aritmetický průměr
x_i	Hodnota měření
A_0	Plocha tělesa

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Struktura materiálu	22
Obr. 2. Rozložení napětí ve vláknech	23
Obr. 3. Pevnost krátkovláknového kompozitu.....	24
Obr. 4. Schéma betatronu	30
Obr. 5. Schéma elektronového urychlovače	31
Obr. 6. Urychlovač typu Rodotron	32
Obr. 7. Schéma elektronového záření	33
Obr. 8. Hloubka průniku β a γ záření	35
Obr. 9. Síťování PE pomocí peroxidů	40
Obr. 10. Síťování PE silany	41
Obr. 11. Síťování PE elektronovým zářením	42
Obr. 12. Hlavní a vedlejší štěpení-degradace polymeru	42
Obr. 13. Změny vlastností v závislosti na dávce ozáření	43
Obr. 14. Zkušební tělesa pro zkoušku tahem	48
Obr. 15. Typy pracovních diagramů polymerů	49
Obr. 16. Tahová křivka PA6.6 v závislosti na teplotě	50
Obr. 17. Deformační křivka v závislosti na rychlosti deformace	50
Obr. 18. Deformační křivka semikrystalického termoplastu	51
Obr. 19. Porušení materiálu při tahové zkoušce	51
Obr. 20. Pracovní diagram tahové křivky	53
Obr. 21. Umístění tělesa při ohybové zkoušce	56
Obr. 22. Křivky napětí v ohybu	57
Obr. 23. Rázové zkoušky: a - Charpy, b –Dynast	60
Obr. 24. Zkouška Charpyho kyvadivem	62
Obr. 25. Zkušební těleso pro vrubovou houževnatost	63
Obr. 26. Průběh rázové zkoušky pomocí Charpyho kladiva.....	64
Obr. 27. Schéma přístroje podle Vicata	67
Obr. 28. Schéma principu metody DSC	70
Obr. 29. Vstříkovací stroj Demag- argotech	75
Obr. 30. Zwick 1456	79
Obr. 31. Grafy tahových křivek pro 23°C	81

Obr. 32. Graf srovnání meze pevnosti PA6 u tahové zkoušky při 23°C	85
Obr. 33. Graf srovnání modulu pružnosti PA6 u tahové zkoušky při 23°C	85
Obr. 34. Graf srovnání meze pevnosti PA6.6 u tahové zkoušky při 23°C	86
Obr. 35. Graf srovnání modulu pružnosti PA6.6 u tahové zkoušky při 23°C	86
Obr. 36. Zwick 1456	87
Obr. 37. Grafy ohybových křivek pro 23°C.....	88
Obr. 38. Srovnání meze pevnosti PA 6 u ohybové zkoušky při 23°C	92
Obr. 39. . Srovnání meze pevnosti PA 6.6 u ohybové zkoušky při 23°C	92
Obr. 40. Srovnání modulu pružnosti PA 6 u ohybové zkoušky při 23°C.....	93
Obr. 41. Srovnání modulu pružnosti PA 6.6 u ohybové zkoušky při 23°C	93
Obr. 42. Zwick 5113 – Charpyho kyvadlové kladivo.....	94
Obr. 43. Rázové houževnatost Charpy, PA 6 při 25°C	96
Obr. 44. Rázové houževnatost Charpy, PA 6.6 při 25°C	97
Obr. 45. Rázová houževnatost Charpy, PA při -25°C	101
Obr. 46. Graf srovnání rázové houževnatosti plněného PA 6 při různých teplotách.....	105
Obr. 47. Graf srovnání rázové houževnatosti plněného PA 6.6 při různých teplotách	105
Obr. 48. Graf srovnání rázové houževnatosti PA pro teplotu -25°C	106
Obr. 49. Umístění vzorku do měřicí komory.....	107
Obr. 50. Srovnání teploty tání, měřeno metodou DSC	109
Obr. 51. Srovnání entalpie metodou DSC	109
Obr. 52. DMA DX04T	110
Obr. 53. Graf zkoušky DMA pro PA 6, 0 kGy	112
Obr. 54. Graf zkoušky DMA pro PA 6, 100 kGy	112
Obr. 55. Graf zkoušky DMA pro PA 6 30GF, 0 kGy	113
Obr. 56. Graf zkoušky DMA pro PA 6 30GF, 100 kGy	113
Obr. 57. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6, 0 kGy	114
Obr. 58. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6, 100 kGy	114
Obr. 59. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6 30GF, 0 kGy.....	115
Obr. 60. Graf zkoušky DMA pro PA 6.6 30GF, 100 kGy	115
Obr. 61. Graf závislosti $ E^* $ na teplotě modifikovaného PA 6.....	115
Obr. 62. Graf závislosti $ E^* $ na teplotě modifikovaného PA 6.6.....	116
Obr. 63. Graf závislosti E' na teplotě modifikovaného PA 6	116
Obr. 64. Graf závislosti E' na teplotě modifikovaného PA 6.6.....	117

Obr. 65. Graf závislosti E'' na teplotě modifikovaného PA 6.....	117
Obr. 66. Graf závislosti E'' na teplotě modifikovaného PA 6.6.....	118
Obr. 67. Graf závislosti $\tan \delta$ na teplotě modifikovaného PA 6.....	118
Obr. 68. Graf závislosti $\tan \delta$ na teplotě modifikovaného PA 6.6.....	119
Obr. 69. Srovnání $ E^* $ metodou DMA při různých teplotách PA 6.....	123
Obr. 70. Srovnání $ E^* $ metodou DMA při různých teplotách PA 6.6.....	124
Obr. 71. Srovnání $\tan \delta$ metodou DMA při různých teplotách PA 6.....	124
Obr. 72. Srovnání $\tan \delta$ metodou DMA při různých teplotách PA 6.6.....	125
Obr. 73. Perkin Elmer TMA 7.....	125
Obr. 74. Graf TMA zkoušky pro neplněný PA 6.....	127
Obr. 75. Graf TMA zkoušky pro plněný PA 6.....	127
Obr. 76. Graf TMA zkoušky pro neplněný PA 6.6.....	128
Obr. 77. Graf TMA zkoušky pro plněný PA 6.6.....	128

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Frekvence a vlnová délka různých typů elektromagnetického záření	28
Tab. 2. Rychlost a hmotnost elektronu v závislosti na napětí.....	29
Tab. 3. Rozpad radioaktivního Kobaltu 60.....	32
Tab. 4. Porovnání charakteristik jednotlivých technologií	35
Tab. 5. Vybrané, komerčně využitelné aplikace	43
Tab. 6. Doporučený průběh rychlosti zkoušky	56
Tab. 7. Rozměry a tolerance zkušebních těles pro ohybovou zkoušku	58
Tab. 8. Rozměry zkušebních těles	63
Tab. 9. Parametry nastavení stroje při vstřikování.....	75
Tab. 10. Typ a rozměr zkušebního tělesa pro rázovou houževnatost	95
Tab. 11. Hořlavost materiálů	130

SEZNAM PŘÍLOH

P I Výsledky stupně zesíťování

PŘÍLOHA P I: VÝSLEDKY STUPNĚ ZESÍŤOVÁNÍ

BGS-Bruchsal

Page 1 of 1

Degree of crosslinking

BGS order number: 272-01238-01

Customer: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Order number Assoc. Prof. Miroslav Manas

Date: 2007-04-23

Material	Dose (kGy)	Degree of crosslinking [%]
Frianyl A63 VN	100	56,6
Frianyl A63 VN GV 30	100	76,8
Frianyl B63 VN	100	67,4
Frianyl B63 VN GV 30	100	78,9

Tester: U. Biedermann