



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vliv záření na vlastnosti polymerů

„Změny mechanických vlastností radiačně zesíťovaných konstrukčních polymerů v závislosti na absorbované dávce záření“

The influence of irradiation on polymers properties

„The influence of dose on the change of mechanical properties of irradiated technical polymers “

Autor: Ing. Michal Daněk

Program: P2808 Chemie a technologie materiálů

Obor: Technologie makromolekulárních látek

Školitel: Doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.

Zlín 2013

Motto:

„Žádné množství pokusů nikdy nemůže dokázat, že jsem měl pravdu.

Jediný pokus však kdykoliv může dokázat, že jsem se mylil.“

Albert Einstein

PODĚKOVÁNÍ:

Rád poděkoval především svému vedoucímu práce doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, CSc. za podporu, rady a odborné vedení mé práce. Dále bych velmi rád poděkoval doc. Ing. Karlu Stoklasovi, CSc. a doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi za jejich cenné připomínky a konzultace a všem dalším, kteří měli ochotu a čas se podělit o své zkušenosti.

Velké poděkování patří také mé mateřské firmě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG. a všem mým kolegům, zejména Dr. Andreasi Ostrowicki a Dipl. -Ing. Joachimůvi Gehringovi, za jejich technickou podporu a konzultace při realizaci této práce.

Můj dík patří také mému kolegovi a kamarádovi Zdeňkovi Holíkovi za pomoc a podporu po celou dobu studia a jeho rodičům Zdeňkovi a Janě Holíkovým za jejich starost a pohostinnost, kterou mi po celou dobu studia při mých cestách do Zlína poskytovali.

Můj největší dík však patří mé milované ženě Šárce, mým milovaným dětem Klárce a Michaelkovi, kterým bych rád ze srdce svoji práci věnoval, za jejich neutuchající toleranci, trpělivost, lásku a oporu, a celé mé rodině, která mě po celou dobu mého studia podporovala.

K památce Dr. Alfreda Zybally.

ABSTRAKT

Vliv ionizačního záření na polymery je znám od 50. let minulého století. Výsledky ukázaly vedle efektivního způsobu modifikace konečných vlastností plastových výrobků i na ekonomické výhody této technologie. Některé poznatky však zůstávají dosud zcela nevysvětleny a každý nový poznatek o vlivu ionizačního záření tak může přispět k lepšímu pochopení dané problematiky a může tak rozšířit pole nových aplikací.

Odborné články a literatura citované v této doktorské práci se soustředí na popis vlivu ionizačního záření na vlastnosti zkoumaných polymerů, ale obsahují nedostatečné množství komplexních informací. Lze z nich jen obtížně získat některé odpovídající korelace mezi ionizačním beta zářením a změnou morfologie s odpovídajícím profilem změn mechanických vlastností, potřebných pro přesné modifikace průmyslových aplikací s radiačně zesíťovanými polyamidů.

Záměrem této práce je popsat vliv různých dávek ionizujícího beta záření na změny vybraných mechanických vlastností běžně dostupných typů síťovatelných polyamidů od různých výrobců s různou formou plnění, s cílem zahrnout co možná nejširší oblast na trhu používaných síťovatelných polyamidů.

V teoretické části práce je popsán vliv ionizujícího záření na polymery, jeho interakce v podobě radiačního síťování, přes faktory ovlivňující a zlepšující samotný proces síťování až po možné negativní vlivy v podobě degradace ozařovaných polymerů. Z provedené rešerše mimo jiné vyplynulo, že radiační síťování je výsledek rekombinace migrujících polymerních radikálů v amorfních oblastech. Způsob modifikace polymerů ozařováním je komplexní proces, jehož výsledný efekt ovlivňuje celá řada možných faktorů, které je při očekávaném zlepšení potřeba zohlednit anebo se je pokusit minimalizovat.

Experimentální část se zabývá porovnáním změn vlivu dávek ionizujícího beta záření na tahové a rázové vlastnosti zkušebních těles za různých teplot u běžně dostupných typů síťovatelných polyamidů od různých výrobců a s různou formou plnění. Naměřená data jsou doplněna o vzniklé množství gelové fáze ve struktuře zkoumaných polyamidů a o jejich teplotní odolnost. Zvolené mechanické vlastnosti byly porovnány i s materiály neozářenými. Zkušební tělesa byla ozářena v průmyslových podmínkách (v normální atmosféře a za pokojové teploty) na komerčně dostupném ozařovacím zařízení a v širším rozsahu dávek záření než odpovídají zkušenostem z praxe.

V diskuzi výsledků a závěru práce jsou naměřené výsledky vyhodnoceny a z aplikovaných dávek záření byla vybrána nejvhodnější varianta pro ozařování, při které došlo k největším změnám pozorovaných vlastností.

Dosažené výsledky práce nezamítly vliv dávek ionizačního záření na zkoumané mechanické vlastnosti. Největší patrný rozdíl hodnot změn na zkoumané mechanické vlastnosti je možné pozorovat zejména při porovnání ozářených a neozářených zkušebních těles.

Výsledky výzkumu prokázaly výraznější vliv zvyšujících se dávek záření na změnu modulu pružnosti oproti mezi pevnosti v tahu. U poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu se projevil vliv záření pouze za zvýšené teploty, kde došlo k podstatnému rozdílu mezi neozářeným a ozářeným materiálem. Na změnu rázových vlastností měly zvyšující se dávky záření podstatný vliv. Zkoumané materiály vykázaly pozitivní zlepšení rázových vlastností pouze při nižších dávkách záření. Vyšší dávky záření vedly u většiny zkoumaných materiálů k výraznému zhoršení rázových vlastností, a to až pod hodnoty neozářených materiálů.

Naměřené výsledky vytvářejí základ pro detailnější studium dané problematiky a pro efektivnější způsob radiační modifikace požadovaných vlastností polyamidových výrobků v praxi. Nalezení hlubších korelačních závislostí bude vyžadovat mnohem vyšší stupeň opakovatelnosti při měřeních, což bude však podstatně finančně i časově náročnější.

Klíčové slova:

radiační síťování, modifikace polymerů, polyamidy, tahová zkouška, zkouška rázové houževnatosti, mechanické vlastnosti, ionizační záření.

ABSTRACT

Effect of ionizing radiation on polymers has been known since the 50th of the last century. The results showed besides the precise and effective method of radiation modification of final properties of polymer products, also the economic benefits of this technology. Some findings, however, remain for some materials still completely unexplained and each new piece of knowledge on the effects of ionizing radiation can contribute to a better understanding of the issue and can extend the field of new applications.

Articles and technical literature cited in this doctoral thesis focus on the description of the effects of ionizing radiation on the properties of various investigated polymers, but unfortunately do not contain a lot of systematic information, or it can be difficult to obtain some corresponding comprehensive correlation between beta ionizing radiation and changes in morphology with the corresponding profile changes in mechanical properties of radiation crosslinked polyamides.

The objective of this work is to describe the effect of different doses of ionizing beta radiation on changes of mechanical properties of commercially available types of cross-linkable polyamides from different producers with various fillers in order to cover the widest possible area of the market commercially used cross-linkable polyamides.

The theoretical part of this thesis describes the effect of ionizing radiation on the polymers, the interaction of radiation in the form of crosslinking, through factors affecting and improving the process of crosslinking up to the possible negative effects in terms of degradation of irradiated polymers. The result of the study is the discovery that the radiation crosslinking is a result of recombination of migrating polymer radicals in the amorphous region. This type of radiation modification of polymers is quite complex process. Resulting effect is influenced by many possible factors that need to be considered and sometimes they need to be minimized.

The experimental section of this thesis deals with a comparison of changes in the effects of doses of ionizing beta radiation on the tensile and impact properties of investigated specimens at different temperatures, commercially used types of cross-linkable polyamides from different material producer, with various level of filling. The measured data are supplemented with a quantity of formed gel content in the structure of the investigated polyamides and their thermal resistance. Selected mechanical properties were compared with non-irradiated material. Test specimens were irradiated under industrial conditions

(normal atmosphere and at room temperature) on a commercially used radiation facility and with wider range of radiation doses than the ranges that are commercially used on daily basis.

In the discussion of the results and in conclusion of this work there are evaluated data of the measured results. From applied radiation doses were then selected the most suitable option for irradiation, at which there was observed the highest changes of measured properties.

The achieved results of this work, do not contradict the influence of doses of ionizing radiation on the investigated mechanical properties. The biggest noticeable difference of changes in the studied mechanical properties can be observed especially when comparing irradiated and non-irradiated specimens.

The research results have shown significant impact of increasing doses of radiation on the change of the modulus compared to the tensile strength which was not influenced to a large extent. The elongation at break was influenced by the level of radiation only when tested at elevated temperatures, when there was a significant difference between only irradiated and non-irradiated materials. Radiation dose influenced impact properties greatly. All tested materials showed positive improvement of impact properties only at lower doses of radiation, while higher radiation doses results showed in most investigated materials a significant decrease of impact strength that was lower than the values of the non-irradiated material.

The measured results form the foundation for a detailed study of the issue and for a more efficient way of radiation modification of required properties of polyamide products in practice. Finding deeper correlation dependence will require a much higher degree of repeatability of the measurements, which will be, however, significantly expensive and time consuming.

Key words:

Ionizing radiation, radiation modification of polymers, radiation crosslinking, beta rays, polyamide, mechanical properties, tensile strength, impact strength, elongation at break.

OBSAH

SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
I. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ.....	13
1.1 POLYAMIDY.....	13
1.1.1. Polyamid 6.....	14
1.1.2. Polyamid 6.6.....	15
2 MODIFIKACE POLYMERŮ.....	16
2.1 FYZIKÁLNÍ MODIFIKACE POLYMERŮ.....	16
2.2 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKACE POLYMERŮ.....	16
2.3 CHEMICKÁ MODIFIKACE POLYMERŮ.....	17
2.3.1. Modifikace polymerů ionizačním zářením	17
3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ.....	19
3.1 TECHNOLOGIE OZAŘOVÁNÍ - ZÁŘENÍM BETA	19
3.2 MĚRNÉ JEDNOTKY CHARAKTERIZUJÍCÍ IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ.....	20
4 INTERAKCE IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ S POLYMERY.....	21
4.1 VLIV ZÁŘENÍ NA POLYMERY	22
5 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ.....	24
5.1 ZPŮSOBY VÝSTAVBY SÍTÍ.....	24
5.2 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ	25
5.3 TYPY SÍŤOVÁNÍ.....	27
5.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ.....	27
5.4.1. Fyzikální aspekty polymerů	29
5.4.2. Chemická struktura polymerů	31
5.4.3. Procesní faktory.....	33
5.5 FAKTORY ZLEPŠUJÍCÍ EFEKTIVNOST RADIAČNÍHO SÍŤOVÁNÍ.....	34
5.5.1. Polyfunkční monomery	35
5.6 SÍŤOVÁNÍ SEMIKRYSTALICKÝCH POLYMERŮ	36
5.7 RADIAČNÍ SÍŤOVÁNÍ POLYAMIDŮ.....	37
5.7.1. Síťování polyamidů.....	37

5.7.2.	Degradace polyamidů.....	39
II.	PRAKTICKÁ ČÁST	41
6	CÍL PRÁCE	42
7	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	43
7.1	VÝBĚR POLYMERNÍHO MATERIÁLU.....	43
7.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	44
7.2.1	Parametry nastavení vstřikovacího stroje	44
7.3	SÍŤOVÁNÍ ZKUŠEBNÍCH TĚLES - STANOVENÍ DÁVEK ZÁŘENÍ	46
7.4	PROVEDENÉ ZKOUŠKY	46
8	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	47
8.1	ZKOUŠKA TAHEM	47
8.1.1	Tahové zkoušky - neplněné polyamidy	47
8.1.2	Tahové zkoušky - plněné polyamidy	56
8.2	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	64
8.2.1	Rázová houževnatost - neplněné polyamidy.....	64
8.2.2	Rázová houževnatost - plněné polyamidy	66
8.3	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST V TAHU	69
8.3.1	Rázová houževnatost v tahu - neplněné polyamidy.....	69
8.3.2	Rázová houževnatost v tahu - plněné polyamidy	70
8.4	TERMOMECHANICKÁ ANALÝZA - TMA	73
9	DISKUZE VÝSLEDKŮ	76
9.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY - NEPLNĚNÉ POLYAMIDY 6.....	76
9.2	TAHOVÉ ZKOUŠKY - NEPLNĚNÉ POLYAMIDY 6.6.....	79
9.3	TAHOVÉ ZKOUŠKY - PLNĚNÉ POLYAMIDY	82
9.4	RÁZOVÉ ZKOUŠKY - NEPLNĚNÉ POLYAMIDY.....	87
9.5	RÁZOVÉ ZKOUŠKY - PLNĚNÉ POLYAMIDY	88
9.6	RÁZOVÉ ZKOUŠKY V TAHU	90
9.7	TEPELNÁ ODOLNOST.....	90
ZÁVĚR	92	
PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI.....	94	
LITERATURA	95	

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	104
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	107
SEZNAM OBRÁZKŮ	110
SEZNAM TABULEK.....	115
SEZNAM PŘÍLOH.....	116
CV AUTORA.....	117

SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Vliv záření na polymery byl dlouho pouze objektem akademického výzkumu po celém světě. Teprve ve 40. letech minulého století s rozvojem mnoha nukleárních programů a s vývojem nových izotopů a elektronových urychlovačů mohli vědci snáze dosáhnout potřebných zdrojů vysoce energetického ionizujícího záření a využít tak jeho interakce s různými materiály. Čtyřicáté a padesáté roky minulého století přinesly první studie vlivu ionizačního záření na různé druhy polymerů a zjištění, že některé polymery působením ionizačního záření síťují a jiné degradují. Začátkem 60. let byly publikovány jedny z prvních důležitých knih v oblasti radiační chemie polymerů od autorů Charlesby [76] a Chapiro [77], které byly základem pro další vědecké studie a výzkum vlivu ionizačního záření na polymery. V 50. letech ovlivnila odborná práce Lawtona a kol. [78] mnoho japonských vědců a vedla je k inspiraci aplikovat ionizační záření na izolace vodičů, kabelů a smršťovací produkty. [29]

Dostupnost nového elektronového urychlovače (Dynamitron), snížení nákladů na ozařování a optimalizace γ zářičů, přineslo v 70. letech minulého století v USA, Evropě, Rusku a Japonsku velký rozvoj v oblasti průmyslového ozařování. Vznikly tak nové aplikace, jako například řízená radiační degradace PTFE k přípravě ultra jemného prášku, aj. Rozvoj radiační technologie v Číně byl asi 20 let za USA a 10 let za Japonskem. V 80. letech zde vznikala celá řada tzv. „ozařovacích center“, která sloužila zejména k vědeckým a akademickým účelům a posléze si našla uplatnění i v oblastech komerčních. [29]

Velký rozvoj pokračoval i v 90. letech, bohužel s omezeným rozsahem aplikovaných polymerů a to zejména z oblasti síťovaných kabelů, trubek a smršťovacích produktů. V 90. letech však zaznamenala radiační technologie velký rozvoj i v jiných sférách průmyslu, například ve sterilizaci zdravotnických produktů, ozařování potravin a nepolymerních materiálů. [29]

Nový vývoj a trendy v oblasti radiační technologie shrnuly některé další uveřejněné publikace, zejména Tabata [26], Ivanov [79], Sing a Silverman [35], Wood a Pikaev [2] a jiní. Sledováním trendů a vývojem v dané oblasti se zabývají i mnohé odborné časopisy, například „Radiation Physics and Chemistry” [80], „Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms” [81] a „Journal of Radiation Research and Radiation Processing” [82], atd.

Velmi málo knih a odborných publikací se zabývá průmyslovými aplikacemi radiačně zesíťovaných polymerů. Jednou z mála je kniha autorů Makuuchi a

Chenga [29], která přináší detailnější pohled na nejnovější trendy v oblasti vývoje nových aplikací a dává ucelenejší přehled možností radiační technologie ve všech oblastech trhu.

O vlivu radiačního síťování na polyamidy byla zpracována celá řada odborných studií [e.g. 18, 25, 41, 44, 46-53, 56], které ale obsahují málo systematických a komplexních informací, respektive lze z nich získat jen některé odpovídající korelace mezi ionizačním beta zářením a změnou morfologie s odpovídajícím profilem změn mechanických vlastností potřebných pro průmyslové aplikace radiačně zesíťovaných polyamidů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

Polymerní látky netvoří homogenní kontinuum, ale mikroheterogenní systém s rozdílnými vlastnostmi v jednotlivých mikroobjemech. Charakteristické prostorové jednotky (globuly, svazky, fibryly, lamely, sférolity, aj.), které takový systém tvoří, označujeme jako nadmolekulární útvary, nebo jako morfologickou strukturu. Polymery lze proto dělit i podle jejich nadmolekulární struktury na amorfnní a částečně krystalické (semikrystalické). [32]

U částečně krystalických polymerů pak rozeznáváme fázi amorfnní a krystalickou, které mohou být dále navzájem různě rozloženy v prostoru. Rozložení fází v prostoru do určité míry závisí na obsahu fáze krystalické. [28]

Základním předpokladem, aby polymer krystalizoval, je geometrická pravidelnost úseků jeho řetězců. Tyto pravidelné úseky musí být dostatečně dlouhé, skupiny hlavního řetězce i substituenty musí mít pravidelnou konfiguraci a takové rozestoupení, aby se mohly uspořádat do krystalické mřížky. Molekuly musí být přitahovány dostatečně silnými mezimolekulárními silami. V důsledku poměrně jednoduché a pravidelné struktury řetězců snadno krystalizují polyetylen a polypropylen. V důsledku silných přitažlivých mezimolekulárních sil zejména polyamidy. [28]

1.1 Polyamidy

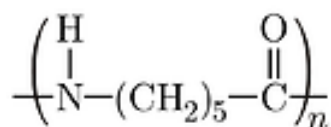
Polyamidy jsou lineární polymery obsahující v řetězcích amidové skupiny $-CONH-$ vznikající převážně polykondenzačními reakcemi, například polymerací cyklických laktamů (aminů). Polykondenzací kaprolaktamu vznikají polyamidy 6 (PA 6), polykondenzací (aminoundekanové) kyseliny polyamidy 11 (PA 11) a polymerací laktamu kyseliny 12-aminododekanové, tzv. polyamidy 12 (PA 12). Polykondenzací diaminů s dikarboxylovými kyselinami nebo jejich dichloridů, např. polykondenzátu hexamethyldiaminu s kyselinou adipovou, vznikají polyamidy 6.6 (PA 6.6).

Vlastnosti polyamidů se mění v závislosti na výchozích monomerech. Nejvýznamnější a nejrozšířenější jsou polyamidy s alifatickými řetězci. Typické polyamidy jsou v tuhém stavu z 30 až 50 % krystalické a neprůhledné. Řetězové molekuly jsou propojovány vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, T_g a většinu dalších vlastností. Vysoká houževnatost, tvrdost, odolnost proti otěru a dobré elektroizolační vlastnosti jsou typické charakteristiky polyamidových výrobků. Polyamidy obsahují relativně velký podíl vody, který se v závislosti na typu a oblasti užití může dle relativní vlhkosti vzduchu měnit. Pouze s určitým podílem

vlhkosti si polyamidy zachovávají svou úplnou pružnost, tuhost a rázovou pevnost. Vzhledem k relativně polárnímu charakteru a vysoké nasákavosti nedochází u polyamidů ke vzniku elektrostatického náboje a k přitahování částic. Polyamidy mají úzký rozsah teplot tání a tuhnutí. [3]

1.1.1. Polyamid 6

Polyamid 6 je tvrdá, světle žlutá hmota rohovitého vzhledu, tající při 215 až 220°C na nízko viskózní kapalinu. Je nerozpustný v běžných rozpouštědlech, ale rozpouští se ve fenolech, kyselině mravenčí a bezvodé kyselině octové. Polyamid 6 má obecně dobré mechanické vlastnosti, nízký koeficient tření, mimořádnou odolnost proti otěru, dobrou rázovou houževnatost, dobré elektroizolační vlastnosti, ale dosti značnou navlhavost. Neodolává anorganickým kyselinám a oxidačním činidlům. [3]



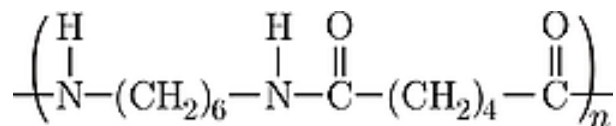
Obr. 1. Vzorec polyamidu 6

Alkalický polyamid vznikající řetězovou polymerační reakcí se vyznačuje vysokou hodnotou polymeračního stupně (300 až 500), stupněm krystalinity kolem 45 %, nízkým obsahem nízkomolekulárních látek a menší navlhavostí. Lze jej modifikovat anorganickými plnivy včetně ztužujících skleněných vláken (v koncentraci 6 až 60 %). Z alkalického polyamidu 6 se vyrábějí především součásti strojů, přístrojů a zařízení, např. pouzdra kluzných ložisek, ozubená kola, řemenice, transportní válce, nosné kladky.

Hydrolytický polyamid 6 má nižší stupeň polymerace než alkalický (kolem 150) a také podstatně větší navlhavost. Nerozpouští se v běžných rozpouštědlech jen ve fenolech, kyselině mravenčí a koncentrované kyselině octové. Jeho dobré mechanické vlastnosti nabízejí, obdobně jako v případě alkalického polyamidu, řadu použití jako konstrukčního materiálu. Hlavně se však zpracovává na textilní vlákna.[7]

1.1.2. Polyamid 6.6

Polyamid 6.6 je dnes nejrozšířenějším typem polyamidu vyráběného polykondenzací z hexamethylendiaminu a kyseliny adipové zejména pro nejsnadnější dostupnost obou surovin. [3]



Obr. 2. Vzorec polyamidu 6.6

Polyamid 6.6 se vyrábí o polymeračním stupni 100 až 200, ve srovnání s polyamidem 6 má výhodu ve vyšší teplotě tání, větší pevnosti a menší navlhavosti, především však v tom, že neobsahuje žádný monomer, takže odpadá jeho odstraňování a lze jej také bez obav použít např. k balení potravin. K takovým účelům se zpracovává hlavně na fólie. Rozšířené je i jeho zvlákňování. [7]

Tab. 1. Srovnání fyzikálních vlastností polyamidu 6 a polyamidu 6.6 [7]

Vlastnost	PA 6	PA 6.6
Hustota [kgm^{-3}]	1 120	1 130
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	215 až 220	250 až 260
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1 300	1 700
Navlhavost [hmot. %]	11	10
Teplotní odolnost [$^{\circ}\text{C}$] (krátkodobě)	140 až 180	170 až 200
Relativní permitivita (1 kHz)	5	4

2 MODIFIKACE POLYMERŮ

Jedná se o řízenou přeměnu polymerů prováděnou za účelem dosažení nového polymerního materiálu s upravenými vlastnostmi. S ohledem na stále rostoucí požadavky na užité vlastnosti polymerů narůstá úměrně i význam a potřeba jejich modifikací. Podle povahy děje – přeměny, rozlišujeme tři základní způsoby modifikací polymerů.

2.1 Fyzikální modifikace polymerů

Fyzikální modifikace je nejjednodušší způsob přeměny polymerů, většinou prováděný mechanickým smícháním dvou a více polymerů. Modifikující látky se do polymerních řetězců nezabudovávají, ale zůstávají dispergovány ve hmotě polymerů. Mezi fyzikální modifikace polymerů patří zejména:

- **Smíchání dvou a více polymerů** – velmi jednoduchá metoda, která mnohdy vede k vynikajícím mechanickým vlastnostem vzniklé polymerní směsi.
- **Použití přísad** – přísady ovlivňují fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní fyzikální a mechanické vlastnosti hmoty. [7]

2.2 Mechanochemická modifikace polymerů

K mechanochemické modifikaci dochází kombinací mechanického způsobu zpracování (např. intenzivním hnětením, za podmínek a přítomnosti látek usnadňující destrukci) a chemické reakce za vzniku reaktivních úseků polymerních řetězců, které se buď navzájem propojí, nebo vytvoří reakci s přítomným monomermem schopným polymerace. Používají se nejčastěji dva základní způsoby:

- **Mechanická degradace směsi polymerů** – vznik polymerů rekombinací makroradikálů, eventuálně reakcí s mechanicky aktivovanými polymerními řetězci.
- **Mechanická degradace polymerů v přítomnosti monomeru** – vznikající makroradikály iniciují polymeraci přítomného monomeru.

V obou případech probíhá řada reakcí současně. Tyto reakce vedou mimo jiné také ke vzniku roubovaných nebo blokových kopolymerů, lišících se strukturou

a délkou bloků. Výsledný produkt není ze strukturního hlediska jednotný a jednoznačně definovatelný. Pro tento druh kopolymeru byl zaveden pojem „interpolymer“. [7]

2.3 Chemická modifikace polymerů

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

- **Polymerační stupeň zůstává zachován** – nazývají se též polymer-analogické přeměny a patří sem reakce jako např. halogenace, esterifikace, hydrolýza a další.
- **Polymerační stupeň se mění**
 - **Zvětšování velikosti makromolekul** – např. roubováním nebo síťováním.
 - **Snižování velikosti makromolekul** – degradací nebo depolymerací (působením fyzikálních nebo chemických vlivů). Záměrného snižování polymeračního stupně se využívá jen ojediněle.[16]

2.3.1. Modifikace polymerů ionizačním zářením

Modifikace polymerů ionizačním zářením má stejně jako chemická modifikace své výhody a nevýhody. Oba dva způsoby modifikací používají podobných chemických reakcí, přičemž chemická modifikace navíc za přítomnosti účinných chemických látek, často tepla a reakčních podmínek.

Mezi výhody modifikace ionizačním zářením patří zejména:

- rychlejší proces
- úspora energie (procesy běží za pokojové teploty)
- nižší senzitivita na vlhkost
- redukce těkavých organických sloučenin z důvodu absence rozpouštědel
- vyšší čistota modifikovaného polymeru
- žádná nebo nízká toxicita modifikovaného polymeru z důvodu nepotřeby rozpouštědel

Radiační modifikace má však i ze své podstaty plynoucí nevýhody, mezi které patří zejména: [29]

- denní operační náklady nesmí být vyšší a jsou plně závislé na denním objemu produkce
- radiační zařízení je dražší pro nižší nebo malé produkční série, z toho důvodu vyžaduje odpovídající kapitálové investice
- v některých případech jsou vlastnosti dosažené radiační modifikací horší, než mohou být dosaženy modifikací chemickou
- pro výrobce materiálů je často problematické provést radikální změny v již existujícím výrobním procesu tak, aby zahrnoval i radiační zpracování
- v neposlední řadě je potřeba uvést i nízké znalosti z oboru a negativní vnímání radiační technologie u veřejnosti

Je důležité uvědomit si, že hlavní konkurencí modifikace polymerů radiačním zářením je chemická modifikace. Pro realizaci potenciálu přidané hodnoty radiační technologie v praxi je proto zásadní komerční úspěch, tj. nabídnout více výhod než nevýhod při nižších nákladech a při stejné úrovni zlepšení vlastností, jako modifikace chemická. [29]

3 IONIZAČNÍ ZÁŘENÍ

Záření je proces přenosu energie prostorem prostřednictvím fyzikálních polí nebo mikročástic. Uskutečňuje se dvěma způsoby, *časově proměnným polem* (šíří se prostorem ve formě vln - záření vlnové) a *pohybujícími se částicemi* (jsou emitovány zdrojem záření - záření korpuskulární).

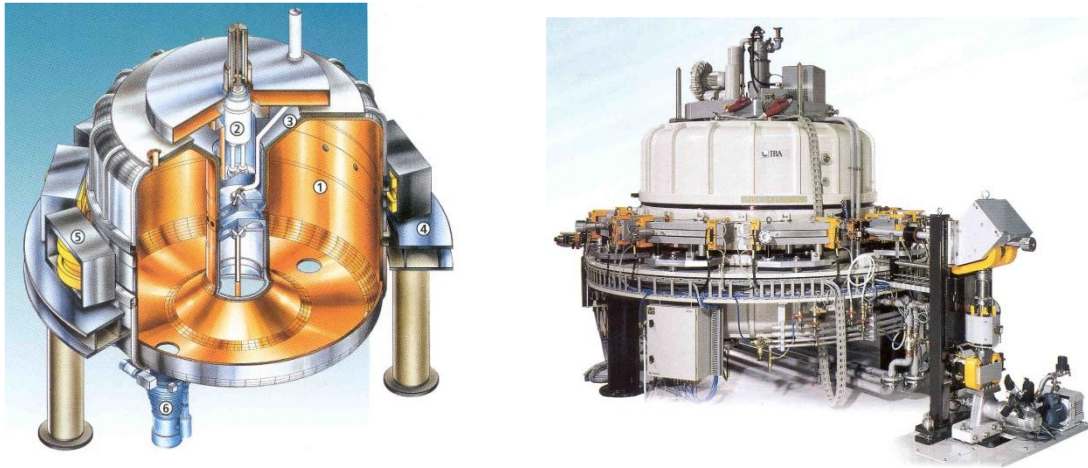
Ionizující záření je souhrnné označení pro záření, jehož kvanta mají energii postačující k ionizaci atomů nebo molekul ozářené látky. Energie záření je často mnohonásobně větší než energie, která je k ionizaci atomů nebo molekul polymerních materiálů nutná. Pro běžné druhy záření fotonového (γ), elektronového (β^-) a (α) se za energetickou hranici ionizujícího záření bere energie 5 keV. [26]

V průmyslové praxi se aplikuje ionizační záření na polymery nejčastěji ve formě beta a gama. *Záření beta* (β) je proud elektronů e^- , které vyletují z jádra atomu. Urychlené elektrony mají energii od 10 keV do několika MeV.

Definice energie urychleného elektronu odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu (elektrovolt (eV)). V praxi je proto energie elektronového beta záření přímo závislá na výkonu zdroje záření - elektronového urychlovače (nízko, středně a vysoce energetické urychlovače). *Záření gama* (γ) je vysoce energetické elektromagnetické záření vznikající při radioaktivních a jiných jaderných a subjaderných dějích. [16] Gama záření silně ionizuje a uvolňuje z látky nabitě částice v důsledku fotoefektu. Zdrojem záření je jádro izotopu, který vznikl přeměnou radionuklidu. Toto jádro je excitované, v krátké době však přechází do základního stavu a tento přechod je spojen s vyzářením fotonů záření gama. [2]

3.1 Technologie ozařování - zářením beta

Záření beta se dosahuje pomocí urychlovače částic (linární, kruhové-cyklické). Základní princip elektronového urychlovače je srovnatelný s Braunovou trubicí. Žhavicí katoda (zdroj vysokého napětí) emituje elektrony, které jsou urychlovány v elektromagnetickém poli. Rychlost, resp. energie elektronů, je závislá na střídavém napětí mezi žhavicí katodou a anodou (potenciálový rozdíl). Žhavicí katoda je napojena na svislou urychlovací trubici, která je vakuována. Z katody vystupující elektrony jsou usměřňovány elektromagnetickým polem do svazků a opakovaným průchodem potenciálovým rozdílem urychlovány. Části urychlovače elektronů jsou za účelem zabránění elektrickému výboji uloženy v tlakové nádobě, která je naplněna izolujícím plynem. [16]



Obr. 3. Kruhový elektronový urychlovač Rhodotron – 10 MeV – 200 kW [16]

Elektronové urychlovače pracují s vysokými dávkami záření, ale s omezenou hloubkou vniknutí závislou na jejich celkové energii. (nízko, středně a vysoce energetické urychlovače). Jelikož jsou pro sítování polymerních materiálů potřebné relativně vysoké dávky záření, používají se pro modifikaci většiny plastových dílů zpravidla elektronové urychlovače. Ozařováním konečných produktů ze dvou stran lze zlepšit hospodárnost celého procesu, tj. dosáhnout vysokých výrobních rychlostí produkce a minimalizovat tak vliv omezené hloubky vniknutí ionizačního záření. [16]

3.2 Měrné jednotky charakterizující ionizační záření

- **Dávka D (Absorbovaná dávka)** – je definovaná jako poměr střední energie předané ionizujícím zářením k hmotnosti ozařované látky. Základní jednotkou absorbované dávky je *Gray (Gy)*. Je to energie záření jednoho joulu absorbovaná v kilogramu látky. Dříve užívaná jednotka byla *rad*. [68]

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 100 \text{ rad} \quad (1)$$

- **Dávkový přírůstek** – je definován jako přírůstek dávky za časový interval. Dříve se používal pojem dávková rychlost. Jednotkou je $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ nebo $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$. [68]

$$1 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

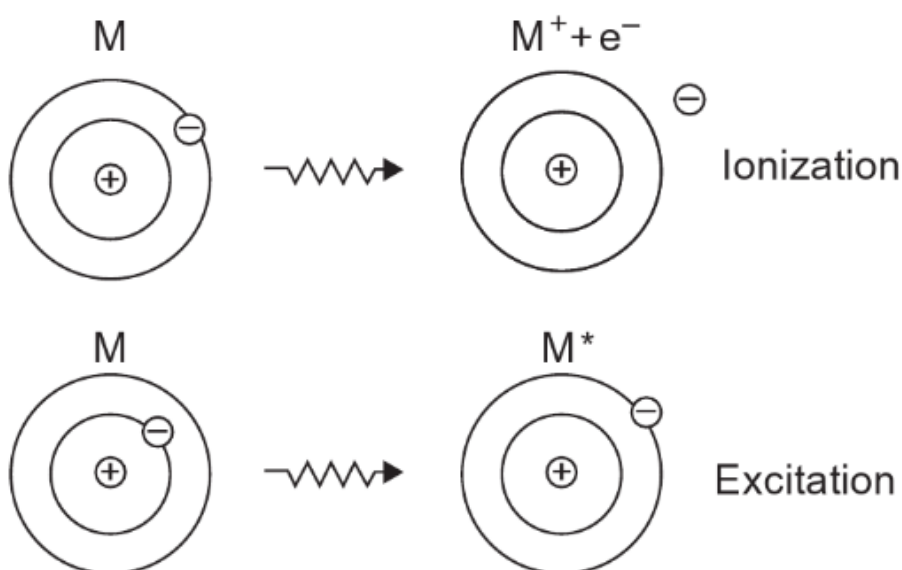
- **Kinetická energie elektronu** – protože kinetická energie elektronu vyjádřená v joulech je velmi malé číslo, používá se z praktických důvodů jednotka *elektrovolt (eV)*. Jeden elektrovolt odpovídá kinetické energii, kterou získá elektron urychlený ve vakuu napětím jednoho voltu. [68]

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (3)$$

4 INTERAKCE IONIZAČNÍHO ZÁŘENÍ S POLYMERY

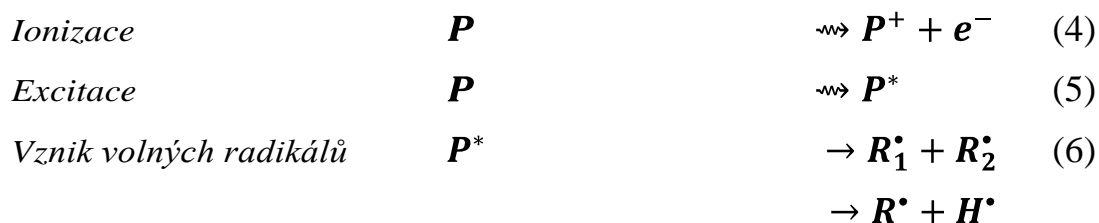
Vstupují-li do ozařovaného materiálu elektrony bohaté na energii (nabitě elektrony), dochází k interakci elektronů, atomů, popřípadě molekul ozařovaného materiálu (*Coulombův zákon*).

Dle intenzity vzájemného působení jsou postižené elektrony buď vyzdviženy do vyšší energetické hladiny atomu či molekuly (*excitovaný stav*), anebo jsou z elektronového obalu odtrženy (*primární ionizace*). Často dochází k tomu, že odtržený elektron má dostatek vlastní energie spustit další ionizaci (*sekundární ionizace*).



Obr. 4. Ionizace a excitace [29]

Mezi *primární reakce* vzájemných interakcí ionizačního záření s polymery patří mimo jiné reakce zejména ionizace (4), excitace (5) a tvorba volných radikálů (6). Volné radikály vznikají zejména rozpadem hlavního řetězce polymerů nebo disociací postranních C-H řetězců. [29]



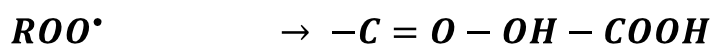
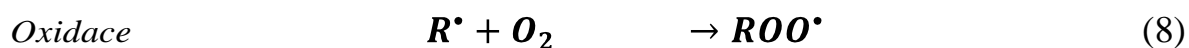
Obr. 5. Primární procesy (*P = polymer, R = radikál*) [29]

Díky procesu vzájemných interakcí a srážek dochází k částečnému úbytku kinetické energie E_e elektronů (specifická ztráta energie). V závislosti na specifické ztrátě energie elektronů a z toho plynoucího úbytku záření v ozařovaném materiálu dosahujeme charakteristické hloubky průniku.

Ozářením polymerů se převede velká část dopadené energie na teplo. Toto zahřátí může na jedné straně ozářený materiál ovlivnit (molekulární přeskupení, poškození polymeru, atd.), na straně druhé mohou být dodatečně tímto teplotním působením a následnými změnami ovlivněny zářením iniciované reakce jako například síťování, rekombinace radikálů, atd.

Tvorba vysoce reaktivních meziproductů (primárních productů) excitovaných molekul a volných radikálů, aj., nastává vlivem záření v protikladu ke spuštění chemických reakcí nezávisle na tlaku, teplotě a skupenství ozařovaného materiálu. [18]

Vzniklé primární produkty reagují dále v sekundárních reakcích a následují tvorbu vznikajících volných radikálů. Mezi *sekundární reakce* patří mimo jiné reakce zejména síťování nebo větvení (7), oxidace (8), roubování (9) a štěpení řetězce (10).



Obr. 6. Sekundární reakce ($M = \text{monomer}$) [29]

4.1 Vliv záření na polymery

Při vystavení polymerního materiálu působení ionizačního záření dojde nejdříve z podnětu molekulárních chemických vazeb v makromolekule k homolytickému štěpení (*štěpení kovalentních vazeb, kdy si obě částice ponechají jeden elektron, produktem jsou volné radikály* [9]), kdy je při prvním dopadu části záření na molekulární řetězec přenesena jen jeho malá část. Energie záření se nejdříve disipuje podél řetězce, a to do doby, než dojde k prolomení slabého místa. Tímto způsobem mohou být rozštěpeny dle chemické struktury polymeru přednostně postranní skupiny řetězce a atomy, nebo také vazby v hlavním řetězci polymeru.[2]

Díky rozštěpení vazeb vznikají volné radikály, které vedou k velkému množství reakcí a zároveň mohou:

- vést k síťování - rekombinací s radikálem sousedící molekuly
- zaniknout - disproportionací za tvorby dvojných vazeb
- změnit se v stabilní radikálové typy - intramolekulární nebo intermolekulární migrací
- vést ke vzniku peroxi radikálů - se vzdušným kyslíkem

Při praktické realizaci ozařování se jednotlivé typy reakcí mohou vyskytovat současně, při čemž platí, že pro každý typ polymeru převažuje jiný druh reakce.

Z těchto důvodů patří mezi nejdůležitější mechanismy modifikace polymerů ozářením zejména:

- štěpení řetězců – které se vyskytuje jako náhodné štěpení vazeb
- rozvětvení řetězců – předstupeň síťování
- síťování – vznik trojrozměrné sítě [18]

Tab. 2. Přehled změn výsledných vlastností plastů díky strukturálním změnám [18]

Převažující reakce	Převažující změny vlastností
Síťování	zvýšení pevnosti, tuhosti zlepšení tvarové stálosti za tepla zvýšení teploty skleného přechodu (T _g) zlepšení chemické odolnosti, snížení rozpustnosti
Odbourávání (štěpení v hlavním řetězci)	snížení pevnosti, tuhosti zvýšení křehkosti redukce teploty skleného přechodu (T _g) snížení viskozity

5 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ

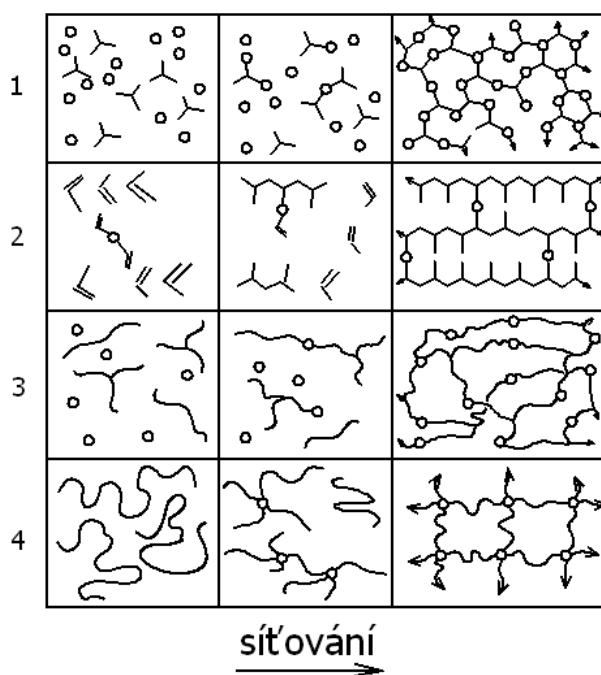
Síťováním dochází k vzájemnému propojování polymerních řetězců, nejčastěji pomocí kovalentních vazeb za vzniku prostorové sítě. [33]

5.1 Způsoby výstavby sítí

Chemickým spojováním dvou funkčních jednotek vznikají lineární polymery. Je-li některá ze složek více jak dvoufunkční, dochází v první fázi k narůstání a prodlužování řetězců a současně k jejich větvení, což později vede ke vzniku nekonečné trojrozměrné struktury, prostorové sítě - gelu.

Zesíťované polymery mohou proto vznikat mnoha způsoby jako např. *polykondenzací* nebo *polyadicí* tří a vícefunkčních monomerů, (tj. reakcemi nízkomolekulárních látek), *kopolymerací monomerů* - z nichž alespoň jeden má vyšší funkčnost než 2 (tzv. síťující kopolymerace), *spojováním reaktivních konců* nízkomolekulárních látek. [5]

Z pohledu radiačního síťování je asi nejzajímavějším způsobem vzniku prostorové sítě nahodilé síťování lineárních polymerů (tj. zavedení příčných vazeb do vysokomolekulárních polymerů (viz obr. 7).



Obr. 7. Schéma vzniku sítě [5]

- 1.) postupnými reakcemi nízkomolekulárních látek,
- 2.) síťovací polymerací,
- 3.) spojováním reaktivních konců nízkomolekulárních polymerů,
- 4.) nahodilým síťováním lineárních polymerů

Ve všech zmíněných případech probíhají při síťování postupně tyto děje:

- V první fázi vzrůstají rozměry molekul i polydisperzita systému.
- Při určitém stupni reakce dospěje systém do bodu gelace, ve kterém molární hmotnost vzroste nade všechny meze a v systému se objeví první stopy nekonečné struktury – gelu.
- Po překročení bodu gelace se systém skládá ze dvou částí – z nekonečné struktury - *gelu* a molekul konečné velikosti – *solu*, který lze od gelu oddělit extrakcí. Neextrahovatelná je až hotová vzniklá síť, meziprodukty, mikro gely extrakcí stanovit nelze. Gel je nerozpustný, v rozpouštědle pouze botná.
- V dalším průběhu reakce obsah solu klesá a jeho molární hmotnost i polydisperzita se zmenšují.
- V gelu vznikají tzv. elasticky aktivní řetězce sítě. Ty při deformaci nesou napětí, určují velikost modulu pružnosti gelu a jeho rovnovážný stupeň nabotnění. [5]

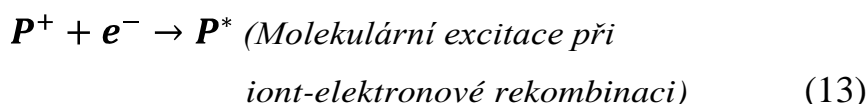
5.2 Radiační síťování

Síťování je chemický proces tvorby prostorové zesítěné struktury lineárních polymerů, který může být iniciován ionizačním zářením. Vzniklé chemické reakce vedou k trvalé změně struktury (prostorové sítě) polymeru. Působením ionizačního záření vznikají aktivní centra, která spolu následně reagují. [26] Obrázek 8 ukazuje zjednodušený reakční mechanismus radiačního působení na polymery.

Primární reakce



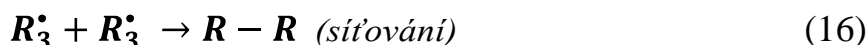
Sekundární reakce



Vznik volných radikálů při molekulární disociaci

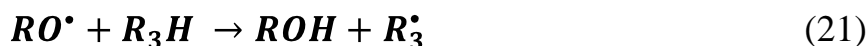
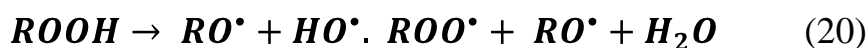
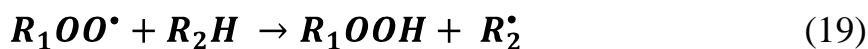


Radikálová rekombinace





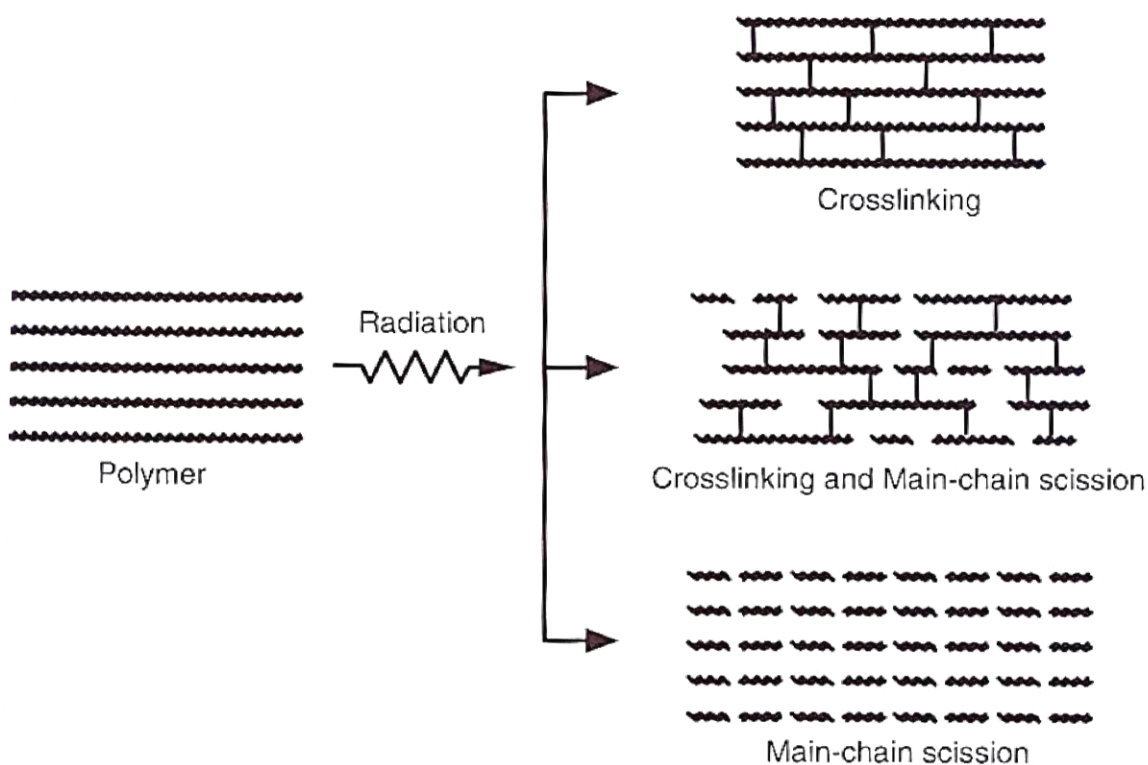
Auto-oxidace polymeru



Obr. 8. Reakční mechanismus působení ionizačního záření na polymery

(*P* = polymer, *R* = radikál) [29]

Příčné vazby sítě vznikají rekombinací polymerních radikálů (viz obr. 9). Obyčejně probíhá síťování a rozpad hlavního řetězce (degradace) současně. Když je vzniklý počet míst spojení dvojnásobně vyšší než počet míst rozpadu hlavního řetězce, daná struktura polymeru síťuje. [29]

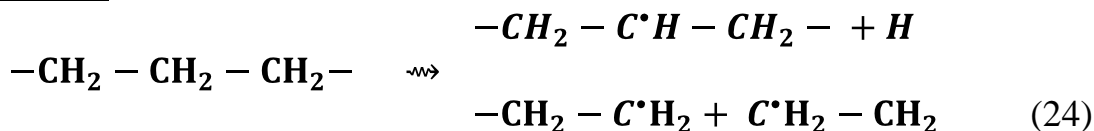


Obr. 9. Vliv ionizačního záření na polymery [29]

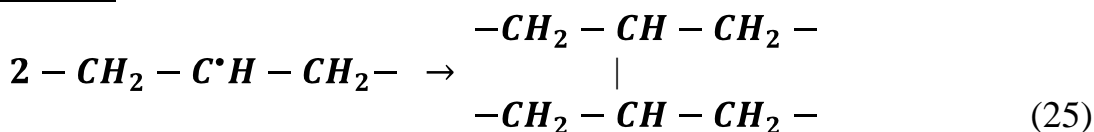
5.3 Typy síťování

Podle způsobu míst spojení rozlišujeme dva typy síťování. Jsou H-typy (25) a T-typy (26), viz obrázek 10. [29]

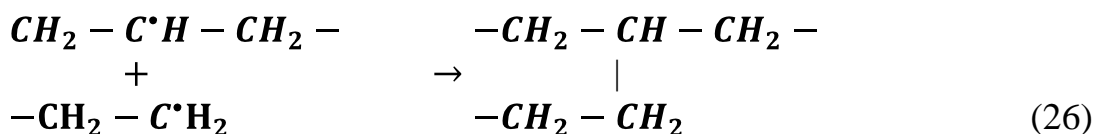
Vznik radikálů



H-Typ síťování



T-Typ síťování



Obr. 10. Typy síťování [29]

Polymerní radikály zapojené do H-typu (25) jsou sekundární radikály vzniklé buď při rozštěpení postranních řetězců připojených k hlavnímu řetězci, anebo po připojení malých radikálů do nenasycené vazby (C=C) hlavního řetězce.

T-typ síťování je převážně tvořen rekombinací sekundárních radikálů s radikály primárními, které vznikají při štěpení hlavního řetězce.

U elastomerů mají tendenci převažovat H-typy síťování, u tuhých plastů převážně T-typy. [29]

5.4 Faktory ovlivňující radiační síťování

Jak už bylo několikrát řečeno, radiační síťování je výsledkem rekombinace polymerních radikálů v amorfních regionech v kaučukovitém stavu. Radiační síťování se v krystalických oblastech a v amorfních oblastech ve sklovitém stavu v podstatě nevyskytuje. [29]

Kritickou podmínkou radiačního síťování je vznik sekundárních radikálů v amorfních oblastech ve viskoelastickém stavu a pohyblivost polymerních řetězců, které sekundární radikály nesou.

Odezva polymeru na záření, síťování či degradaci záleží na povaze daného polymeru. [29]

Účinnost záření na určité polymery závisí na celé řadě faktorů, které ovlivňují změnu struktury ozařovaného polymeru a výsledné vlastnosti ne jenom kvantitativně, ale i kvalitativně.

Tyto faktory se mohou dělit podle několika kritérií na materiálové a procesní.

Mezi **materiálové** faktory patří zejména [29]:

- ***Fyzikální aspekty polymerů:***
 - Teplota skelného přechodu (T_g)
 - Krystalinita

- ***Chemická struktura polymerů*** [29]:
 - Vazebné energie
 - Nenasycené vazby
 - Metylové skupiny
 - Halogenové skupiny
 - Fenylové skupiny
 - Estery a ethery
 - Kopolymery
 - Molekulární struktura – větvení polymerů

- ***Molekulová hmotnost a její distribuce***

- ***Konfigurace polymeru:***
 - Cis-Trans izomerie
 - Stereoizomerie

Mezi **procesní** faktory patří zejména:

- ***Parametry ozařování:***
 - Dávka záření (D)
 - Intenzita zdroje záření
 - Dávkový příkon, atd.

- ***Prostředí ozařování:***
 - Normální atmosféra
 - Dusík, atd.

- ***Teplota okolí***

- *Geometrie plastového výrobku*

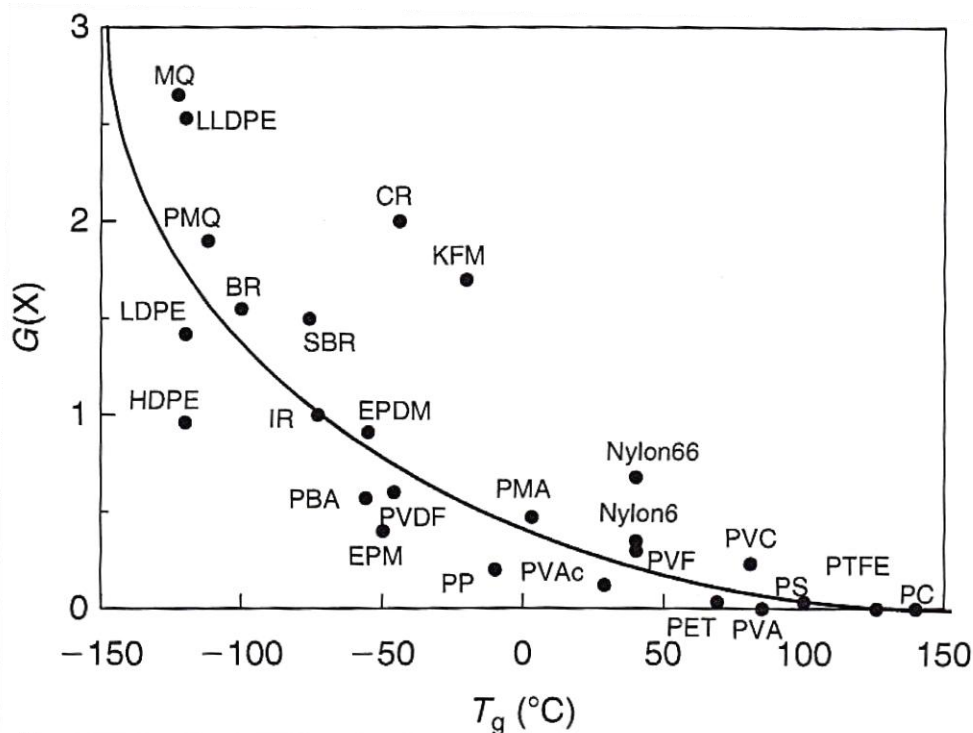
5.4.1. Fyzikální aspekty polymerů

Teplota skelného přechodu (T_g)

Rozsah rotace uhlíkových atomů, jenž je možný v hlavním řetězci, udává molekulární pohyblivost, která odráží výslednou ohebnost nebo měkkost polymeru. Ohebnější řetězce jsou jednodušejší síťovatelné než řetězce neohebné. Teplota skelného přechodu (T_g) polymeru je používána jako měřítko ohebnosti polymerů. Za nízkých teplot, tj. pod teplotou skelného přechodu, je molekulární pohyb v amorfních oblastech omezen zejména na molekulární vibrace a polymerní řetězce nemohou rotovat, nebo se otáčet v prostoru. Při zahřátí polymeru nad T_g amorfní oblasti přecházejí do kaučukovitého stavu, kde segmenty propletených řetězců o délce (20-50 atomů) se mohou volně pohybovat. Rozdíly v chemickém složení polymerů tvoří rozdíly v T_g .

Faktory ovlivňující T_g jsou zejména tuhost řetězců, mezimolekulární síly, postranní řetězce a tuhost skupin.

Obrázek 11 znázorňuje vztah mezi T_g a $G(X)$ různých polymerů ozářených za pokojové teploty v inertní atmosféře. ($G(X)$ charakterizuje počet příčných vazeb a spojení zformovaných v polymeru na 100 eV absorbované energie při daných podmínkách ozařování). Tento graf znázorňuje výskyt síťování u některých polymerů (PS, PVA, PVC) i za teplot nižších, než je jejich teplota skelného přechodu, [26, 34] což ukazuje na fakt, že několik segmentů má dostatek pohyblivosti na to, aby vytvořilo síť i za teplot nižších, než je T_g daného polymeru, z toho plyne, že kritická teplota pro síťování nemusí být vždy nutně teplota skelného přechodu T_g . [26, 29, 33]

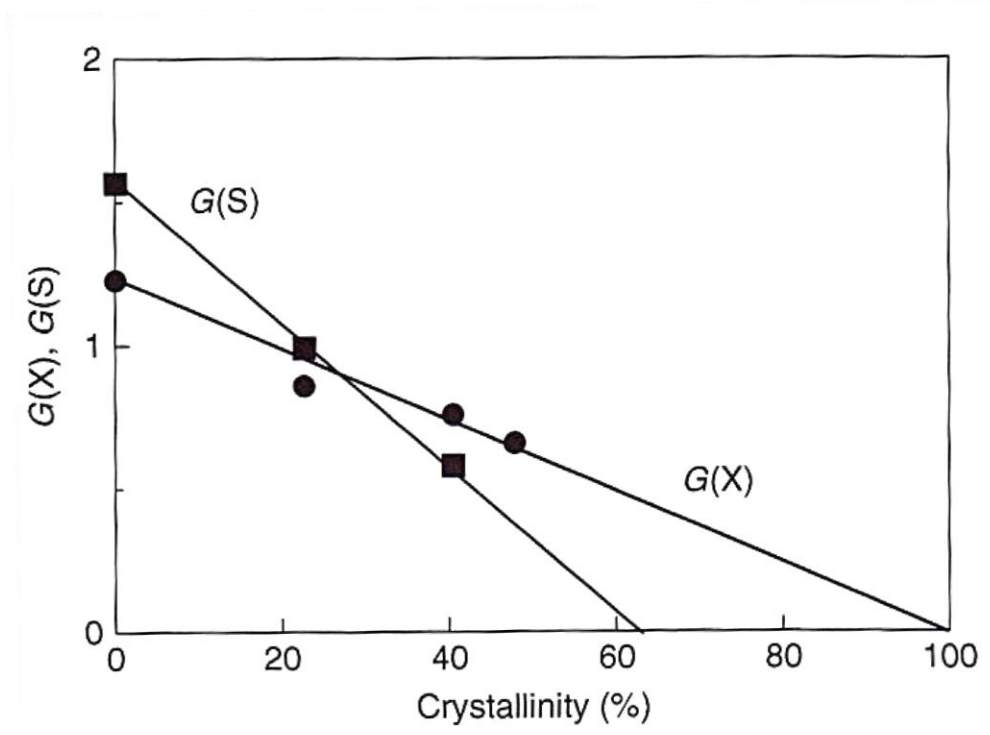


Obr. 11. Vliv teploty skelného přechodu T_g na $G(X)$ různých polymerů [26]

Krystalinita

Jelikož k síťování dochází převážně v amorfních oblastech polymerů, klesá efektivita síťování se vzrůstající krystalinitou daného polymeru. Krystalinita je závislá na více faktorech: na struktuře lineárního řetězce, polárních a vedlejších skupinách a na stupni polymerace. Fyzikální podmínky zpracování, jako je rychlost ochlazování a orientace vláken polymeru, mají na výslednou krystalinitu rovněž podstatný vliv. Objem frakcí amorfních oblastí může být změněn i tepelným působením, například prudkým ochlazením polymeru po vystříknutí, tj. vhozením horkého vystříknutého polymeru do ledové vody. Tím lze objem frakcí amorfních oblastí zvýšit. Naproti tomu pomalá nebo isothermní krystalizace a temperace objem frakcí amorfních oblastí snižuje. Z tohoto důvodu mají prudce ochlazené materiály větší obsah gelové fáze než materiály temperované, a to při stejných dávkách záření.

Obrázek 12 ukazuje vliv krystalinity na $G(X)$ a $G(S)$ polyamidu 1010. [35] ($G(S)$ charakterizuje počet štěpení řetězců v polymeru na 100 eV absorbované energie při daných podmínkách ozařování). Hodnota $G(X)$ klesá se vrůstající krystalinitou a je přímo úměrná množství amorfní fáze v polyamidu. Tento obrázek potvrzuje, že nahodilé síťování se v krystalických oblastech prakticky nevyskytuje. Je zajímavé, že hodnota $G(S)$ se vrůstající krystalinitou klesá také. [35, 29]



Obr. 12. Vliv krystalinity na $G(X)$ a $G(S)$ polyamidu 1010 [35]

5.4.2. Chemická struktura polymerů

Vazebné energie

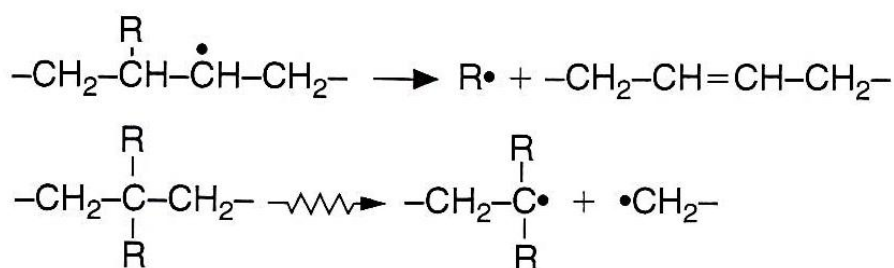
Chemická struktura polymeru významně ovlivňuje výsledné množství polymerních radikálů a molekulovou pohyblivost. Oba faktory spolu úzce souvisí. Struktura s vyšším množstvím radikálů mívá často sklon k omezování molekulové pohyblivosti. Výsledné množství polymerních radikálů závisí na vazebné síle. Radikály, které se na síťování podílejí, jsou zejména sekundární radikály $R_1\cdot$. Tyto radikály vznikají převážně v postranních řetězcích a jejich výsledné množství je závislé na vazebné síle postranních substituentů. Vazebná síla hlavního řetězce polymeru souvisí více s degradačními reakcemi daného polymeru.

Tabulka 3 znázorňuje vazebné disociační energie modelových směsí. Vazebná energie C–H vazby se snižuje v závislosti na pozici radikálu primární > sekundární > terciární. Naopak sklon k přerušení vazby se snižuje v závislosti na terciární > sekundární > primární. [29]

Tab. 3. Přehled vazebných (disociačních energií) modelových směsí (kcal/mol) [29]

R			X		
			H	Cl	CH ₃
Primary	CH ₃ CH ₂	Chain end of PE, -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -X	98	80	82
Secondary	(CH ₃) ₂ CH	Methyl group in PE, -CH ₂ -CHX-CH ₂ -	94	77	75
Tertiary	(CH ₃) ₃ C	Side chain of PP, -CH ₂ -CX(CH ₃)-CH ₂ -	90	75	74

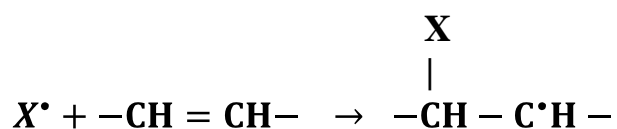
Terciální radikály mají sklon k β-štěpení (obr. 13), které převážně vede k rozštěpení hlavního řetězce (viz kapitola 6.7.2). Kvarterní uhlíkový atom zesiluje tendenci k rozštěpení hlavního řetězce během ozařování.



Obr. 13. β-štěpení terciálních radikálů [29]

Nenasycené vazby

Přítomnost nenasycených dvojných vazeb C=C zvyšuje výsledné množství vzniklých radikálů. Dvojně vazeb C=C reagují už i s malými radikály vznikajícími při radiolýze polymeru, což vede ke vzniku polymerních radikálů (obrázek 14). [29]



Obr. 14. Dodatečná reakce malých radikálů s dvojnou vazbou C=C [29]

5.4.3. Procesní faktory

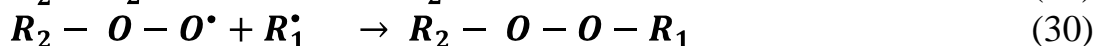
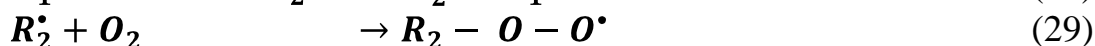
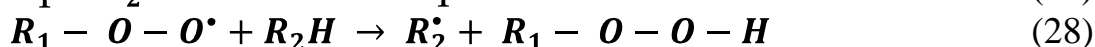
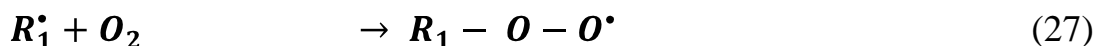
Dávka záření, dávkový příkon

Změny materiálových vlastností v závislosti na množství absorbované dávky záření neprobíhají lineárně a všechny vlastnosti se nemění současně. Mnohé polymerní materiály mění své vlastnosti nejdříve při relativně velkých dávkách záření ($10^2 - 10^5$ kGy). Z tohoto důvodu nelze pro polymery paušálně určit poškozující dávku záření. To lze jen za jasně definovaných podmínek a parametrech ozařování a jen pro jednotlivou konkrétní vlastnost. Z jistotou lze tedy určit vliv záření na chování daného polymeru jen na základě množství měření za různých dávek záření a pro více jednotlivých vlastností. [18]

Dávkový příkon závisí na různých faktorech jako je síla zdroje záření, šíře ozařovacího pole, vzdálenost od zdroje záření, druh použitého záření, atd.. Při dávkách záření nad 100 kGy/h se pro mnohé polymery vytrácí postupný vliv dávkového příkonu při normální atmosféře, kde v rámci krátké doby ozařování nedochází k velké difuzi kyslíku do povrchových vrstev polymeru. Při nižší dávkách záření se více projevuje vliv přítomnosti kyslíku, což může zároveň vést k degradačním reakcím v povrchových vrstvách polymeru a k síťování ve vnitřních vrstvách. [18]

Ozařování v normální atmosféře

Při ozařování v normální atmosféře je vliv účinku přítomnosti kyslíku rozhodujícím ovlivňujícím faktorem. V mnoha případech urychluje kyslík degradační reakce polymerů. Volné vzniklé radikály polymeru reagují na vzduchu za vzniku peroxi radikálů (27) a dalších jiných produktů (28-30).



Tyto reakce jsou závislé zejména na typu daného polymeru, na přítomnosti aditiv v polymeru a na dalších ovlivňujících faktorech jako jsou teplota, dávka D, dávkový příkon, geometrie produktu a jiné. Přítomnost kyslíku, záření a aditiv v daném polymeru mohou mimo jiné vést také ke vzniku nežádoucích produktů degradace, plynů ze samotných aditiv. [18]

Při ozařování v normální atmosféře tj. na vzduchu je proto často dosaženo jiných změn vlastností ozařovaného polymeru, než jako je tomu v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Vliv oxidace difuzí kyslíku, jakožto povrchový objem

ozařovaného plastového výrobku, tak i absorbovaná dávka jsou faktory, které je nutno při ozařování v normální atmosféře vždy zohlednit. Při ozařování ve vakuu je změna vlastností nezávislá na dávkovém příkonu. [18]

5.5 Faktory zlepšující efektivnost radiačního síťování

Efektivita radiačního síťování může být do značné míry zlepšena vhodným výběrem polymeru a také přísnou kontrolou podmínek ozařování, s cílem zamezit oxidativní degradaci ozařovaného polymeru. Z důvodu zlepšení efektivity radiačního síťování bylo k tomuto účelu vyvinuto několik vhodných procesů a metod.

Radiační síťování je výsledek rekombinace migrujících polymerních radikálů v amorfních oblastech. Ne vždy však vedou polymerní radikály, vzniklé působením záření, k síťování. Některé radikály zaniknou při oxidaci, jiné nemohou najít ve své blízkosti svůj proti-radikál, další nemohou rekombinovat z důvodů ztráty pohyblivosti polymerního řetězce, atd.

Z těchto důvodů může být dosaženo zlepšení radiačního síťování omezením vlivu oxidace, navýšením počtu polymerních radikálů v amorfních oblastech a zvýšením možnosti rekombinace těchto polymerních radikálů.

Celkový počet polymerních radikálů v amorfních oblastech může být například zvýšen přidáním senzibilizátorů do polymerů určených k ozařování.

V semikrystalických polymerech mohou radikály zachycené v krystalických oblastech migrovat do oblastí amorfních. Zahřátím (temperací) polymerů po ozáření, lze migraci radikálů zlepšit, z čehož plyne i lepší výsledné zesíťování.

Vedle toho, nárůst objemu frakcí amorfních oblastí zvyšuje počet účinných polymerních radikálů. Objem frakcí amorfních oblastí může být zvýšen například prudkým ochlazením polymeru po vystříknutí, anebo přidáním plniv, které narušují krystalizaci polymeru. [29]

Zvýšení pravděpodobnosti rekombinace polymerních radikálů může být zlepšeno například zkrácením mezimolekulárních vzdáleností stlačením. Jak bylo vysvětleno v předcházejících kapitolách, jsou měkké a flexibilní řetězce snadněji síťovatelné, než řetězce tuhé. Měkčení zahříváním a přidání plastifikátorů jsou také efektivními způsoby zvýšení efektivnosti síťování.

Radikály, které se nemohou pohybovat, mohou být převedeny na mobilní radikály souběžným roubováním na přidané polyfunkční monomery.

Vedle toho některá plniva zvyšují efekt radiačního síťování vytvářením přímých vazeb na polymery. [29]

Uvedené metody zlepšení efektu radiačního síťování je možné rozdělit podle:

- **Zvýšení počtu polymerních radikálů v amorfních oblastech:**
 - Přídavek senzibilizátorů
 - Dodatečné zahřátí polymerů po ozáření
- **Zvýšení pravděpodobnosti rekombinace polymerních radikálů:**
 - Přídavek polyfunkčních monomerů
 - Přídavek plastifikátorů
 - Ozařování zahřátých dílů
 - Stlačením polymerních dílů před ozářením
- **Přídavek plniv**

5.5.1. Polyfunkční monomery

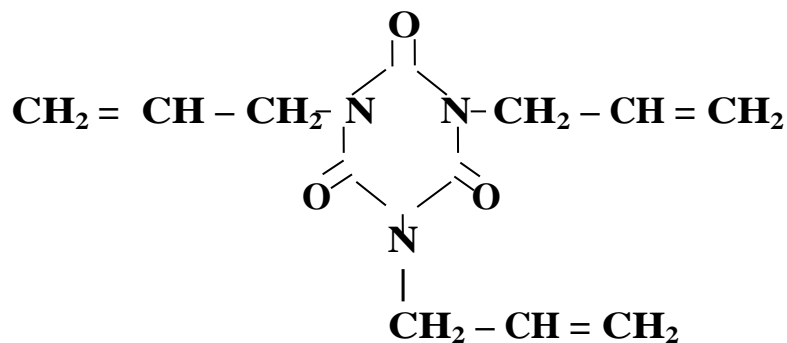
K dosažení lepší efektivity radiačního síťování, resp. vyššího stupně obsahu zesíťované fáze, je u některých polymerů, jako např. polyamidů, nutný přídavek malého množství polyfunkčních monomerů, jež je i často předpokladem k technické proveditelnosti radiačního zesíťování. Tyto nízkomolekulární látky se štěpí na volné radikály již při malých dávkách záření a iniciují v polymerech požadované síťovací reakce. Tímto způsobem, jsou ve formě spojovacích můstků zapracovány do struktury makromolekulární sítě. Dodatečné zesíťování můžou podpořit následující polyfunkční monomery [23, 29]:

- Tetramethylolmethantetraakrylát (TMMTA),
- Trimethylolpropantriakrylát (TMPTA),
- N,N'-m-Phenyloldimaleimid (PhDMI),
- Triallylkyanurát (TAC),
- Triallylisokyanurát (TAIC),
- Trimethylolpropantrimethakrylát (TMPTMA),
- Pentaerythrioltriakrylát (PETA).

Jedná se o nízko molekulární, převážně troj-funkční aditiva, které je možno použít i jako aktivátory síťování u elastomerů. Tyto přísady reagují na záření rozdílně, tzn. je možné tedy dosáhnout různých stupňů zesíťování při různých dávkách záření [15]. Výše uvedené látky jsou převážně tekutého charakteru vázané na kyselinu křemičitou. Je s nimi obtížnější manipulace a navíc jsou často toxické. Z těchto důvodů jsou pro plastikářské zpracovatelské stroje často požadovány v předkompoundované formě nebo ve formě masterbatche.

Komerčně je ve formě masterbatche na polymerním nosiči (LLD-PE, PA 6) používán TAIC [17], TAC nebo TMPTMA.

Strukturní vzorec *Triallylisokyanurátu* (obr. 15) ukazuje troj-funkční charakter tohoto polyfunkčního monomeru, kde postranní vinylové skupiny vytváří reaktivní místa při síťování. Zde se zářením iniciují volné radikálové oblasti.



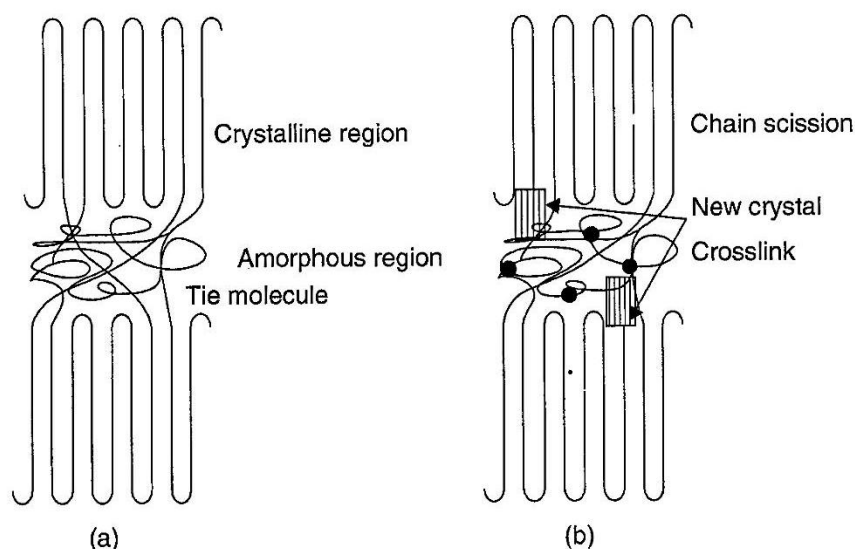
Obr. 15. Polyfunkční monomer - Triallylisokyanurát (TAIC) [22]

5.6 Síťování semikrystalických polymerů

Semikrystalické polymery se skládají ze dvou různých oblastí. Z *oblasti krystalické*, která je charakteristická vysokým stupněm uspořádanosti, vysokou materiálovou hustotou a omezenou segmentovou pohyblivostí a z *oblasti amorfní*, která se vyznačuje nízkou hustotou, neuspořádaností a relativně vysokou segmentovou pohyblivostí.

Tloušťka krystalových vrstev (lamel) je kolem 10-20 nm, v nichž jsou rovnoběžné řetězce kolmé ke stěně krystalu. Krystalické oblasti (lamely) jsou částečně navzájem propojeny řetězci, které prochází z jedné lamely do druhé přes amorfni oblast mezi lamelami. Tato různá molekulová vazebná spojení krystalů napříč amorfními oblastmi se nazývají „Tie“ (*spojovací*) molekuly. „Tie“ molekuly přispívají velkou měrou k výsledné mechanické pevnosti semikrystalického polymeru.

Krystalická část je obsažena v lamelách a amorfni část mimo ně. Nenasycenost, síťování, spletnce a další chemické abnormality jsou z krystalických oblastí vyloučeny do oblastí amorfni. V krystalech polyetyleny je délka vazby C-C 0,154 nm, zatímco nejbližší vzdálenost uhlíkového atomu C a nejbližšího řetězce v krystalické fázi je 0,41nm. Uhlíkové atomy v krystalické fázi jsou od sebe příliš daleko a jejich pozice je pevně fixována na vytvoření rekombinace dvou radikálů s nejbližším řetězcem. Z tohoto důvodu vznikají síťová spojení převážně v amorfni oblastech, jak ukazuje schéma na obrázku 16. [29, 64]



Obr. 16. Vliv radiačního síťování na morfologii (a) neozářených a (b) ozářených semikrystalických polymerů [64]

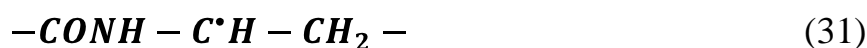
Semikrystalické polymery je možno průmyslově síťovat radiačně, peroxidicky a silany.

5.7 Radiační síťování polyamidů

Všeobecně polyamidy vykazují střední odolnost proti ionizačnímu záření. Tato odolnost se snižuje u polyamidů typu $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_n-$ se vrůstajícím počtem methylových skupin mezi peptidovými vazbami. Jako důsledek ozáření ionizačním zářením může vznikat jak síťování, tak rozštěpení řetězců, přičemž u většiny síťovací proces převažuje. [18]

5.7.1. Síťování polyamidů

Výstavba sítí však není příliš silná. Za přítomnosti kyslíku vede ozáření polyamidů k rozštěpení jejich řetězců a ke vzniku peroxidů. Podle Kaindla a Graula [45] vznikají volné radikály vytvořené během ozařování převážně ve struktuře (31) a (32). [45]



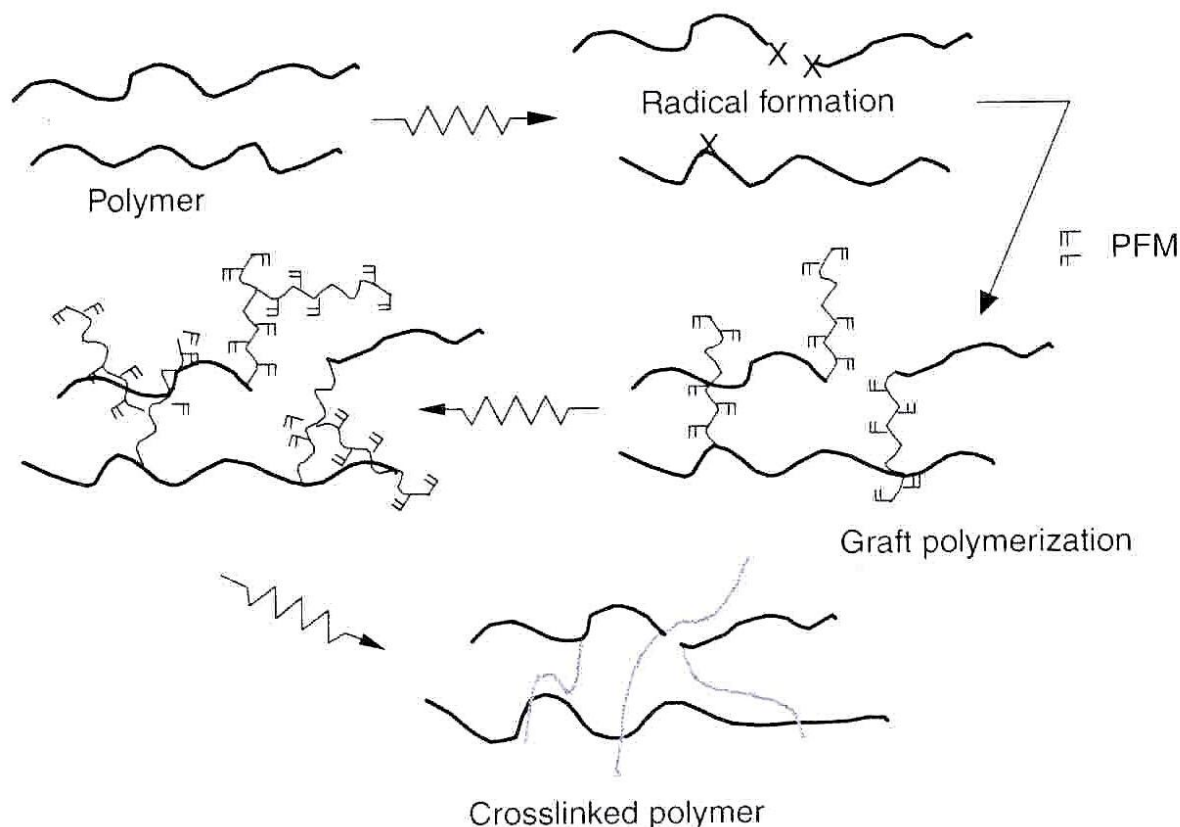
a



Vedle toho vznikají radikály ještě u dvojných vazeb C=N a C=C. Jako dávka záření (Dosis), při které se začíná za přítomnosti vzdušného kyslíku tvořit gel, byla podle Rexera [39] stanovena na 350 kGy. Při ozáření ve vakuu převažují síťovací reakce, které změnou struktury vedou ke zlepšení mechanických a termomechanických vlastností.

Přídavkem polyfunkčního monomeru, jako je např. Triallylizokyanurát (TAIC) mohou polyamidy začít síťovat už při relativně malých dávkách záření a za přítomnosti vzdušného kyslíku. Nalezení vlivu těchto dávek a vybraných mechanických vlastností je předmětem této práce.

Vodík na uhlíku sousedící s atomem dusíku amidové skupiny je nejprve odtržen za vzniku vody, oxidu uhelnatého a uhlíčitého a metanu. Tři allylové skupiny TAIC můžou díky zářením vytvořeným makroradikálům v polyamidu reagovat a vytvořit tak dodatečné spojovací mosty (sítě) ve struktuře polyamidu tak, jak ukazuje schéma na obrázku 17.

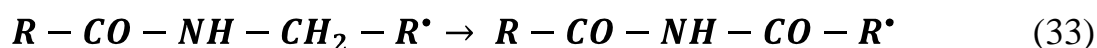


Obr. 17. Schématické zobrazení síťovacího mechanismu ozařovaných polymerů s přídavkem polyfunkčních monomerů (PFM = polyfunkční monomer) [38]

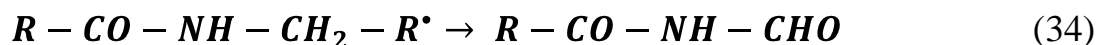
5.7.2. Degradace polyamidů

Při ozařování polyamidů za přítomnosti kyslíku, typického interceptoru radikálů, dochází vedle síťování, také k fragmentaci, disproporcionaci nebo oxidaci, které se projevují odbouráváním řetězců (degradací), což se z makroskopického hlediska chování materiálů projeví jako křehnutí. Počáteční studie oxidativního chování polyamidů položili Sharkley, Mochel, Levantovskaya, Lock a Sagar, z jejich závěrů vplynuly 3 hlavní reakční mechanismy. [31]

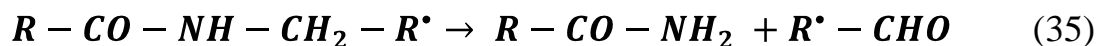
vznik N-acylamidů (imidů):



vznik N-formamidů (formimidů) jako výsledkem rozpadu C1-C2:

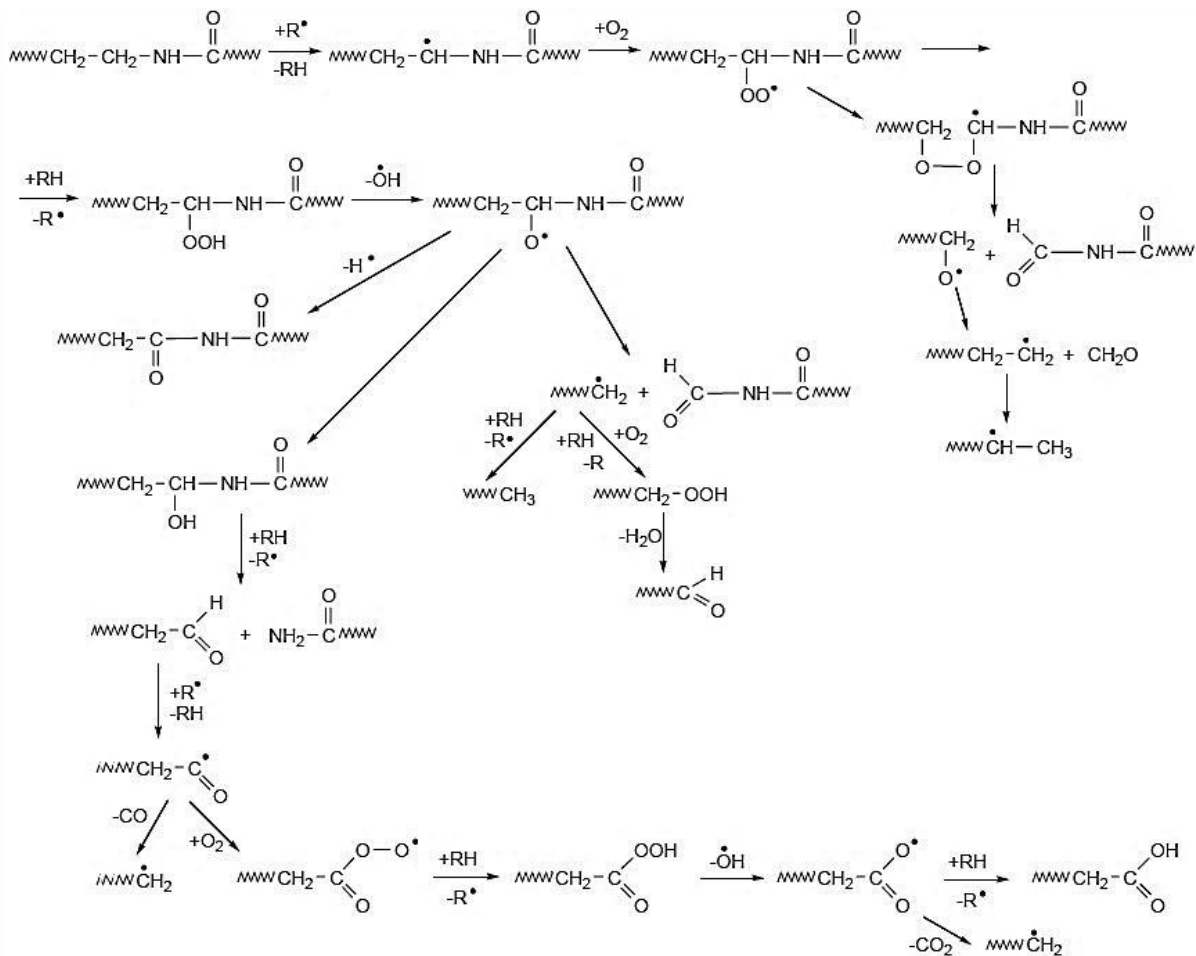


oxidativní dealkylace:



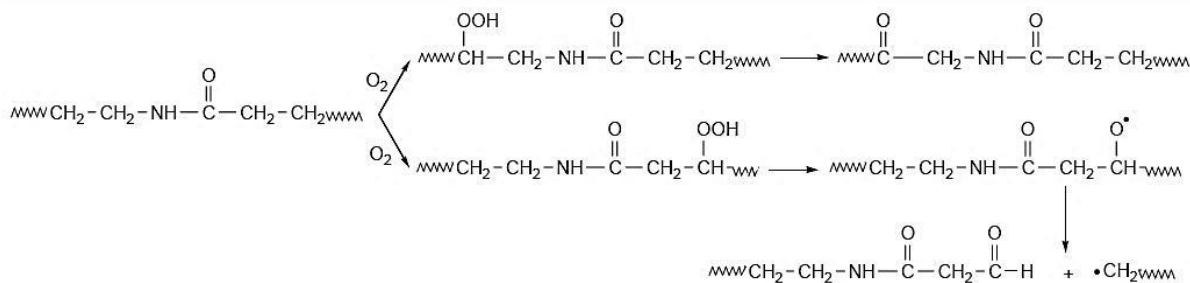
Na tyto mechanismy navázala celá řada autorů, zejména Karstens a Rossbach [56], kteří je rozpracovali do stávajícího stavu.

Mechanismus je založen na primárním útoku na metylenové skupiny sousedící s –NH– skupinami. Radikál, vznikající na těchto skupinách, následně reaguje s kyslíkem za vzniku nových radikálů, které mohou buď izomerizovat, anebo probíhají dle dalších možných reakcí, jak znázorňuje schéma na obrázku 18., které v sobě zahrnují i rozpad řetězce. Všechny tyto reakce nakonec vedou ke vzniku konečných karbonylových nebo karboxylových skupin. [31, 56] Díky štěpení řetězců dochází k úbytku počtu volných aminoskupin. [18]



Obr. 18. Mechanizmus termo-oxidativních reakcí polyamidů [31, 56]

Bylo také prokázáno, že jiné metylenové skupiny mohou oxidovat v alifatických polyamidech, což může vést k β -štěpení řetězců, což má za následek vznik aldehydů a volných makroradikálů, jak znázorňuje obrázek 19. [37]



Obr. 19. Oxidace metylenových skupin polyamidů [37]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍL PRÁCE

O vlivu radiačního síťování na polyamidy byla zpracována celá řada studií [e.g. 18, 25, 41, 44, 46-53, 56], které ale obsahují nedostatečné množství komplexních informací, respektive, lze z nich jen obtížně získat některé odpovídající korelace mezi ionizačním beta zářením a změnou morfologie s odpovídajícím profilem změn mechanických vlastností, potřebných pro přesné modifikace průmyslových aplikací s radiačně zesíťovaných polyamidů.

Hlavním cílem této disertační práce je:

- popsat vliv různých dávek ionizujícího beta záření na změny vybraných mechanických vlastností běžně dostupných typů síťovatelných polyamidů od různých výrobců s různou formou plnění, s cílem zahrnout co možná nejširší oblast na trhu používaných síťovatelných polyamidů
- ze zvolených materiálů vyrobit za doporučených podmínek vstřikováním zkušební tělesa, tyto ozářit v průmyslových podmínkách (normální atmosféra, pokojová teplota) na komerčně dostupném ozařovacím zařízení, v širším rozsahu dávek záření, než odpovídají zkušenostem z praxe
- v provedených měřeních popsat vliv dávek ionizujícího beta záření na tahové a rázové vlastnosti za různých teplot a doplnit je o vzniklé množství gelové fáze ve struktuře zkoumaných polyamidů a jejich teplotní odolnost
- z aplikovaných dávek záření vyhodnotit nejvhodnější variantu pro ozařování, při které dojde k největším změnám pozorovaných vlastností
- naměřené výsledky výzkumu zpracovat tak, aby je mimo další možný navazující výzkum bylo možno využít i v praxi industriálního ozařování pro efektivnější způsob radiační modifikace požadovaných vlastností polyamidových výrobků.

7 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

7.1 Výběr polymerního materiálu

Přehled materiálů použitých pro disertační práci zobrazuje tabulka 4. Pro porovnání byly použity běžně dostupné typy síťovatelných polyamidů od různých výrobců s různou formou plnění, které byly zvoleny s cílem zahrnout co možná nejširší oblast na trhu používaných síťovatelných polyamidů. Použité materiály jsou primárně určeny pro radiační síťování a obsahují výrobcem definované množství síťovacího činidla a mají různou formu stabilizace, jejíž obsah a forma nám nebyl sdělen a je know-how každé z uvedených firem. Odlišná forma stabilizace může mít vliv na konečné výsledky ozařovaných materiálů. Cílem však bylo porovnání vlivu dávek záření na vybrané mechanické vlastnosti těchto materiálů a porovnání s materiály neozářenými. Materiálové listy jsou dostupné v elektronické příloze práce.

Tab. 4. Přehled použitých polyamidů

	Označení	Obchodní název	Výrobce
1.	PA 6	PA 6 FRIANYL B63 VN	Frisetta
2.	PA 6 GF 30	PA 6 FRIANYL B63 VN GV 30 schwarz 9005	Frisetta
3.	PA 6.6	PA 6 FRIANYL A63 VN	Frisetta
4.	PA 6.6 GF 30	PA 6 FRIANYL A63 VN GV 30 schwarz 9005	Frisetta
5.	PA 6	V-PTS-CREAMID-B3H2*M800/14 natur	PTS
6.	PA 6.6	V-PTS-CREAMID-A3H2*M710 A/14natur, H2 stab.	PTS
7.	PA 6.6 GF 25	V-PTS-CREAMID-A3H2G5FR*01G4225 grau	PTS
8.	PA 6.6 GF30	V-PTS-CREAMID-A3H7.2G6*M0129A, temp.stab.	PTS
9.	PA 6 GF 30	PA 6 GF 30 SV black CompaMid	Dimelika
10.	PA 6.6	PA 66 SV black CompaMid	Dimelika
11.	PA 6.6 GF 30	PA 6 GF 30 SV black CompaMid	Dimelika

7.2 Příprava zkušebních těles

Příprava zkušebních těles proběhla vstřikováním na vstřikovacích strojích firmy ARBURG typu Allrounder 420C a Allrounder 170 U. Parametry stroje byly nastaveny dle doporučení výrobců. Použité materiály byly předsušeny dle doporučení výrobců na sušícím zařízení ARBURG THERMOLIFT 100-2. Zkušební tělesa byla zhotovena v jednonásobné formě s dutinou ve tvaru lopatky dle normy ČSN EN ISO 527-1 a tyčinky dle normy ČSN EN ISO 179. Pro vyhodnocovací měření (tahové a rázové zkoušky) byly použity měřicí zařízení ZWICK ROELL 1456, které bylo využito pro tahovou zkoušku, vrubovací stroj CEAST NOTCHVIS, rázové kladivo RESIL IMPACTOR JUNIOR ZWICK 5113 pro rázovou zkoušku a ZWICK ROELL HIT50P, které bylo použito pro rázovou zkoušku v tahu. Zkoušky termomechanické analýzy byly provedeny na termomechanickém analyzátoru Perkin Elmer DMA 7e.

7.2.1 Parametry nastavení vstřikovacího stroje

Procesní parametry pro jednotlivé druhy polyamidů jsou uvedeny v tabulkách 5, 6 a 7.

Tab. 5. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C pro

Parametry	PA 6 neplněný	PA 6.6 neplněný	PA 6.6 plněný	PA 6.6 plněný
Vstřikovací tlak [MPa]	80	80	80	80
Dráha dávkování [mm]	26	26	26	26
Doba chlazení [s]	20	20	20	20
Teplota formy [°C]	90	90	85	85
T. pod násypkou [°C]	70	70	70	70
Teplotní pásmo 1 [°C]	220	245	245	245
Teplotní pásmo 2 [°C]	230	260	265	265
Teplotní pásmo 3 [°C]	245	275	275	275
Teplotní pásmo 4 [°C]	255	285	285	285
Teplota trysky [°C]	265	290	290	290

Tab. 6. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C pro materiály Frisetta

Parametry	PA 6 neplněný	PA 6 plněný	PA 6.6 neplněný	PA 6.6 neplněný
Vstřikovací tlak [MPa]	65	65	80	65
Dráha dávkování [mm]	20	25	38,5	25
Doba chlazení [s]	17	17	17	17
Teplota formy [°C]	70	70	70	70
T. pod násypkou [°C]	40	40	40	40
Teplotní pásmo 1 [°C]	220	220	220	220
Teplotní pásmo 2 [°C]	250	250	250	250
Teplotní pásmo 3 [°C]	270	270	270	270
Teplotní pásmo 4 [°C]	280	280	280	280
Teplota trysky [°C]	310	310	310	310

Tab. 7. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 170 U pro materiály Dimelika

Parametry	PA 6 plněný	PA 6.6 neplněný	PA 6.6 neplněný
Vstřikovací tlak [MPa]	80	90	80
Dráha dávkování [mm]	48	48	48
Doba chlazení [s]	40	40	40
Teplota formy [°C]	85	90	90
T. pod násypkou [°C]	40	40	40
Teplotní pásmo 1 [°C]	220	220	220
Teplotní pásmo 2 [°C]	250	250	250
Teplotní pásmo 3 [°C]	270	270	270
Teplotní pásmo 4 [°C]	280	280	280
Teplota trysky [°C]	310	310	310

7.3 Sít'ování zkušebních těles – stanovení dávek záření

Zkušební tělesa byla ozářena zářením beta v normální atmosféře za pokojové teploty v závodě BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG v pobočce Saal an der Donau. Zdrojem záření byl toroidní elektronový urychlovač Rhodotron – 10 MeV – 200 kW. Rozsah dávek záření byl stanoven na základě zkušeností z praxe industriálního ozařování v rozmezí 33 až 198 kGy. Každý průjezd pod scannerem urychlovače se rovnal dávce záření 33 kGy. Absorbovaná dávka záření byla ověřena dozimetrem a následně stanovena fotometricky na zkušebním přístroji Spectronic Genesys 5.

7.4 Provedené zkoušky

Na ozářených zkušebních tělesech zhotovených vstřikováním byly provedeny následující zkoušky:

- **Dozimetrická validace dávek záření (Dosis)**, (Dozimetr: FWT - Nylon (PA) - folie 10 mm x 10mm x 50 μ m), zkušební přístroj Spectronic Genesys 5).
- **Stanovení stupně obsahu zesít'ované fáze (gelu)** dle normy ČSN EN 579, DIN 16892.
- **Zkouška tahem** dle normy ČSN EN ISO 527-1, 527-2. Zkouška byla realizována na zařízení ZWICK 1456. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Test Xpert. Byly zjištěny hodnoty modulu pružnosti v tahu (E /[MPa]) a meze pevnosti v tahu (σ_M /[MPa]) za pokojové a zvýšené (80°C) teploty.
- **Zkouška rázové houževnatosti** dle normy ČSN EN ISO 179. Zkouška byla realizována za pokojové teploty (23°C) a snížené teploty (-15°C) na zkušebním stroji CEAST Resil Impactor Junior.
- **Zkouška rázové houževnatosti v tahu** dle normy ČSN EN ISO 8256. Zkouška byla realizována za pokojové teploty na zkušebním stroji ZWICK ROELL HIT50P.
- **Termomechanická analýza – TMA**. dle normy ISO 11359. Analýza byla realizována na termomechanickém analyzátoru Perkin Elmer DMA 7e.

8 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

8.1 Zkouška tahem

Zkouška tahem byla realizována dle ČSN EN ISO 527-1, 527-2 [64-65] za pokojové (23°C) a zvýšené teploty (80°C). Měření byla provedena s opakovatelností minimálně 10. Byla též provedena kontrola na vznik hrubých chyb včetně testu normalit. Veškeré prezentované závěry jsou určeny na základě výběrových souborů o četnostech daných opakovatelností. Neozářený materiál je brán jako referenční a uvedené grafy znázorňují procentuální změnu naměřených hodnot k hodnotě referenční.

8.1.1 Tahové zkoušky - neplněné polyamidy

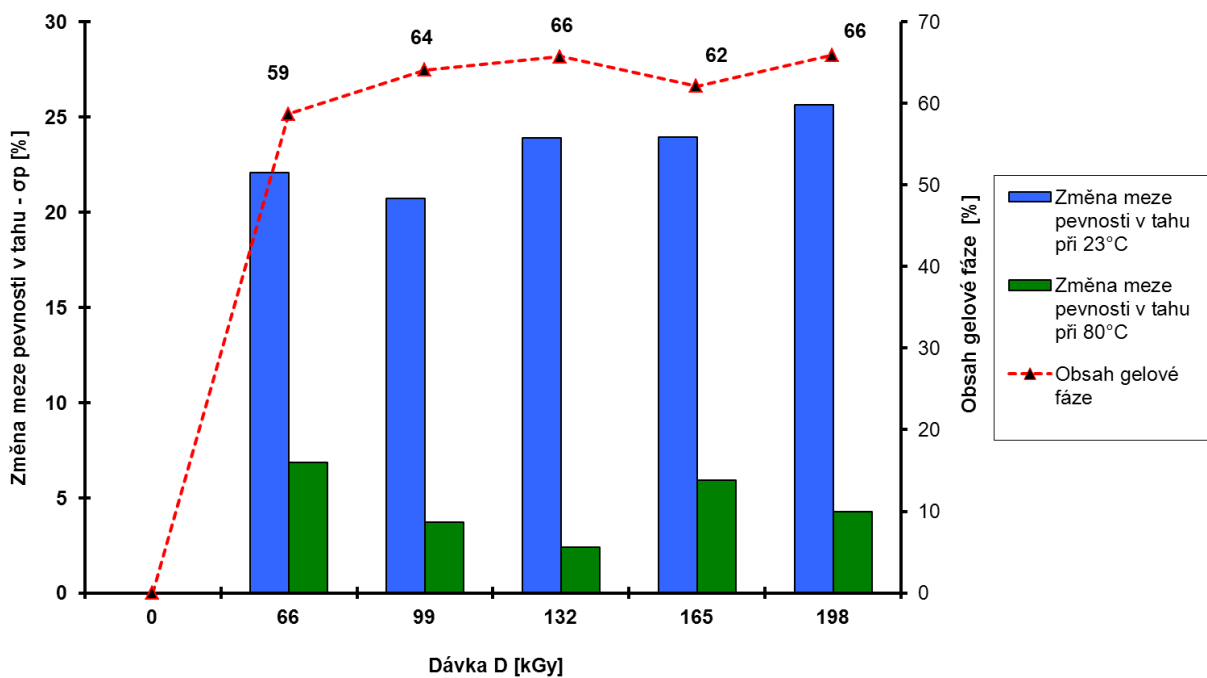
PA 6 – (Frisetta)

Porovnáním změny meze pevnosti za pokojové teploty mezi neozářenými a ozářenými zkušebními tělesy je patrné, že již při dávce 66 kGy je změna meze pevnosti více jak 22 %. Dalším zvyšováním dávek se mez pevnosti mění jen nepatrně. Při porovnání neozářených zkušebních těles s tělesy ozářenými při zkoušce za zvýšené teploty je možné konstatovat, že v závislosti na dávce záření dochází ke změně meze pevnosti jen v řádu několika procent. K největší změně hodnot meze pevnosti za zvýšené teploty došlo opět u dávky 66 kGy (viz obr. 20).

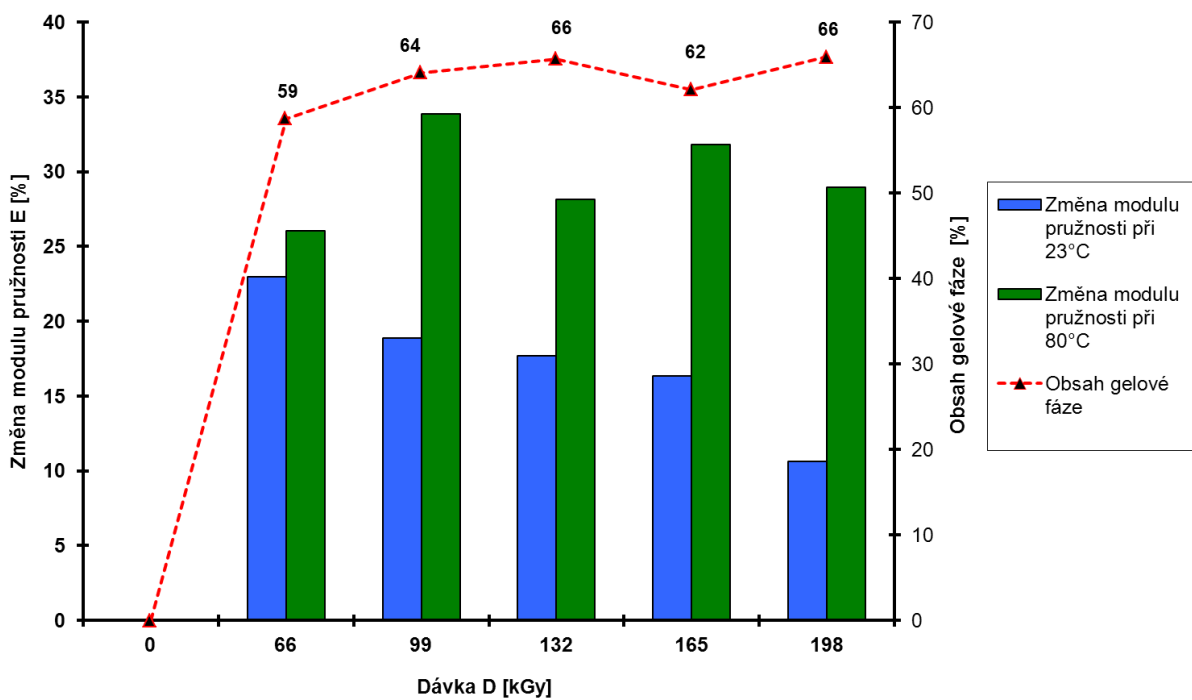
Při vzájemném porovnání změny modulu pružnosti za pokojové i zvýšené teploty mezi neozářenými a ozářenými zkušebními tělesy je patrné, že dochází k nárůstu, stejně jako u meze pevnosti, a to více jak o 23 %. Největších hodnot změn modulu pružnosti za pokojové teploty dosáhl vzorek ozářený nejnižší aplikovanou dávkou záření 66 kGy, dalším zvyšováním dávek modul pružnosti klesal. Za zvýšené teploty bylo dosaženo nejvyšší hodnoty změny modulu pružnosti při ozařování dávkou 99 kGy. Další zvyšování dávek nemělo na změnu modulu pružnosti za zvýšené teploty podstatný vliv (viz obr. 21).

Z porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu za pokojové teploty v závislosti na dávce záření je možné vypořadovat, že dávky záření mají na poměrné prodloužení jen minimální vliv. Změny se pohybují v řádu desetin procent. Naopak za zvýšené teploty lze pozorovat výraznou změnu charakterizovanou poklesem poměrného prodloužení u ozařovaných zkušebních těles při dávce 99 kGy, kdy dochází k poklesu tažnosti oproti neozařovanému o

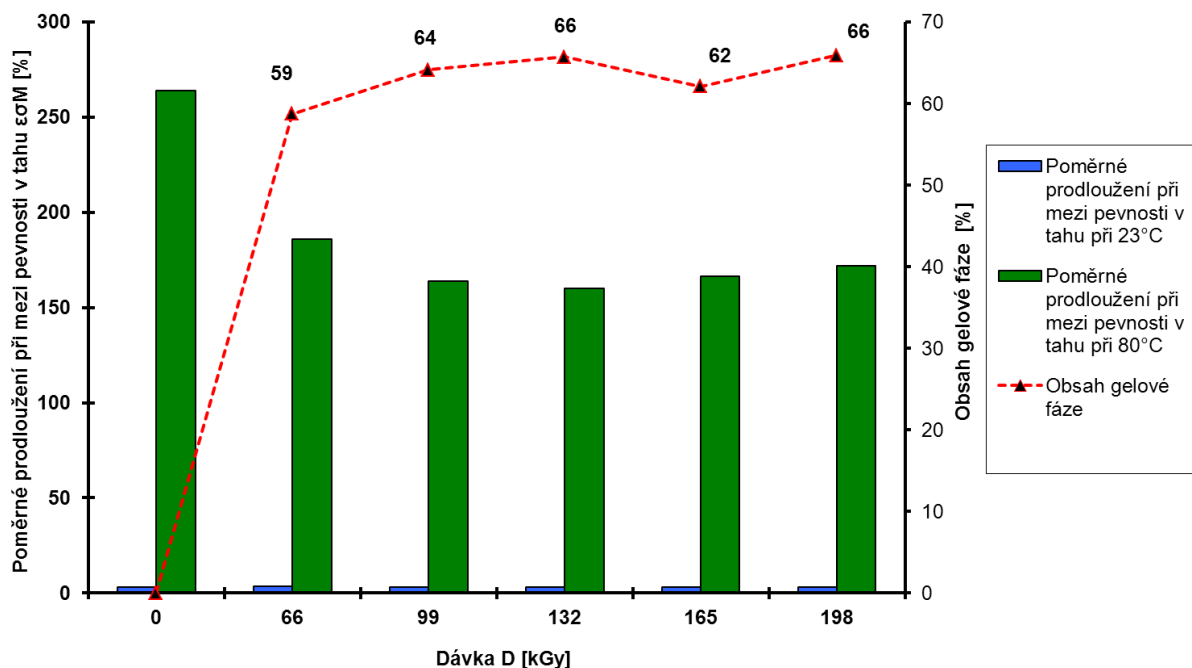
více jak 60 %. Další zvyšování dávek záření ovlivňuje hodnotu poměrného prodloužení minimálně (viz obr. 22).



Obr. 20. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6



Obr. 21. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6



Obr. 22. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil při dané opakovatelnosti, je možné klasifikovat, že pro daný materiál se jako nejvýhodnější varianta ozařování jeví dávka 99 kGy, při které došlo ve všech pozorovaných vlastnostech k podstatným změnám. Zvýšení meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu při současném snížení deformací v důsledku radiačního síťování je pro některé aplikace žádaným výsledkem.

PA 6 – (PTS)

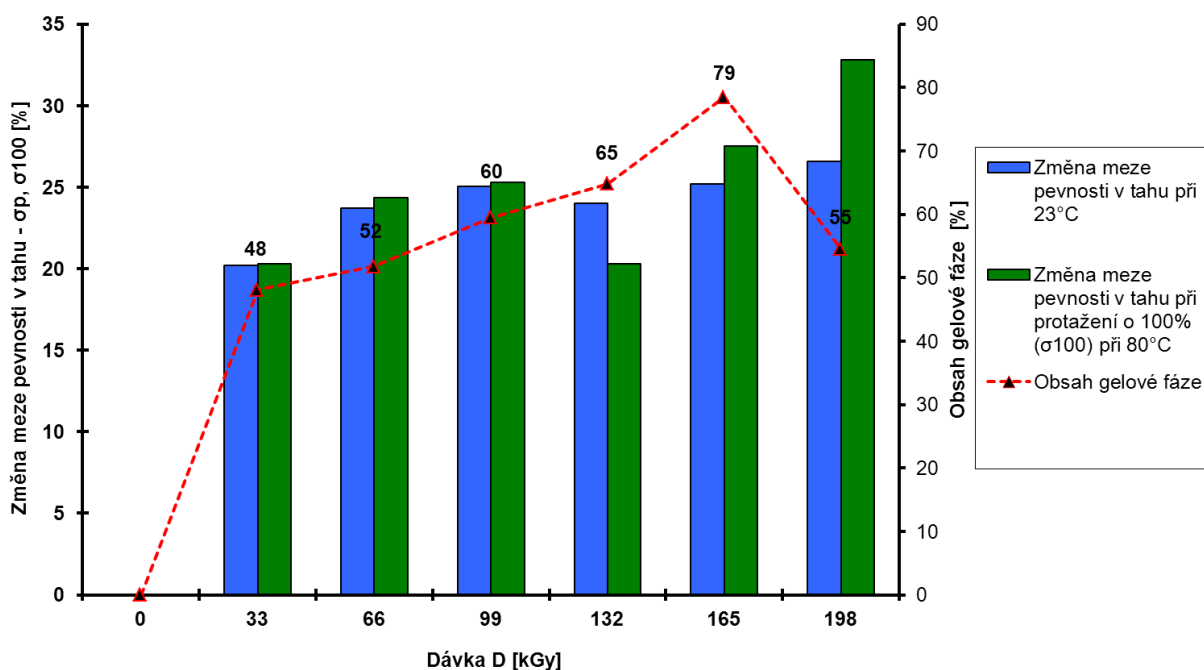
Při porovnání meze pevnosti za pokojové teploty ozářených a neozařených zkušebních těles došlo k výrazné změně již při aplikaci nejnižší dávky záření 33 kGy, s postupným navyšováním meze pevnosti s dávkou záření až po dávku 99 kGy. Změnu meze pevnosti mezi dávkami záření 33-99 kGy lze považovat za méně významnou, neboť se pohybuje jen v řádu několika procent. Další zvyšování dávek záření nepřineslo výraznou změnu meze pevnosti v tahu.

Mez pevnosti v tahu při teplotě $T = 80^{\circ}\text{C}$ zaznamenala stejně jako za pokojové teploty největší hodnoty změny již při dávce 33 kGy s pozvolným nárůstem až do maximální aplikované dávky 198 kGy. Změna mezi neozařeným a ozářeným polymerem dosáhla téměř 20 %. Nejvyšší nárůst je možné pozorovat u dávky záření 198 kGy, kdy změna dosáhla hodnoty více než 30 % (viz obr. 23).

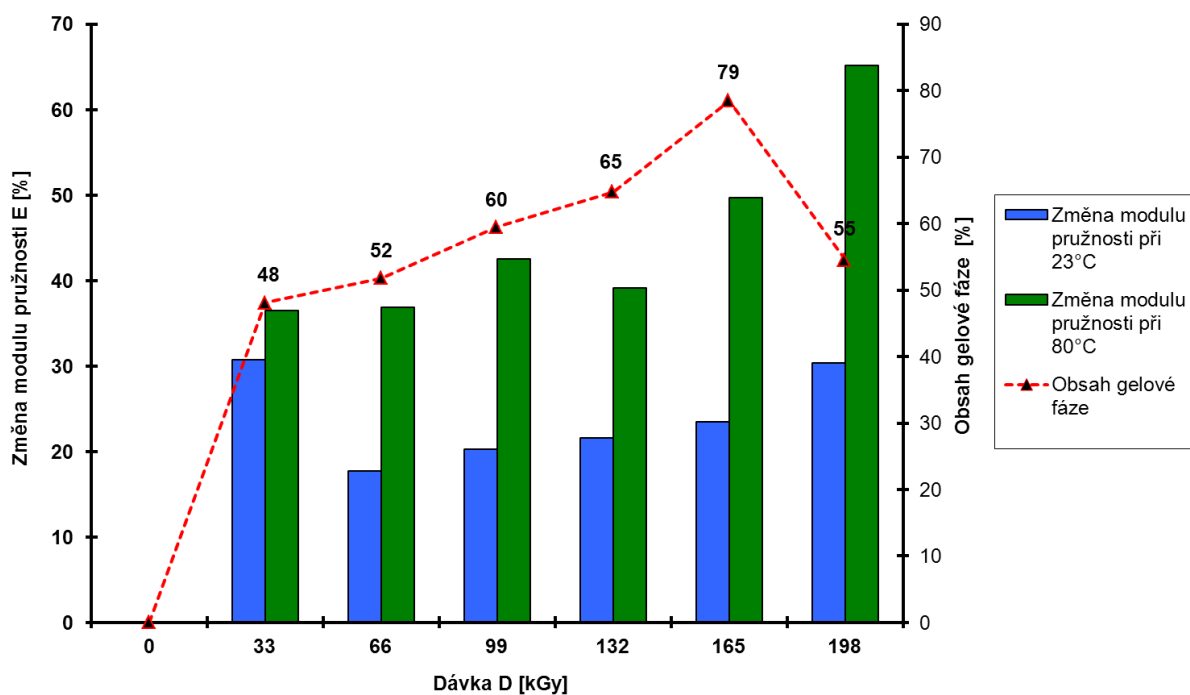
Změna modulu pružnosti v tahu při pokojové teplotě vzrostla při ozáření dávkou 33 kGy o téměř 30 %. Při dávce 66 kGy však poklesla o 15 %, s následným růstem modulu s rostoucí dávkou záření až o 30 %, při porovnání s neozářeným polymerem a ozářeným dávkou 198 kGy (viz obr. 24).

Stejně tak jako u předchozího materiálu je možné ze vzájemného porovnání změny poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty klasifikovat, že za pokojové teploty dochází pouze k nepatrné změně v řádu desetin procent. Naopak za zvýšené teploty lze však pozorovat výraznou změnu poměrného prodloužení, projevující se již při dávce 33 kGy (viz obr. 25).

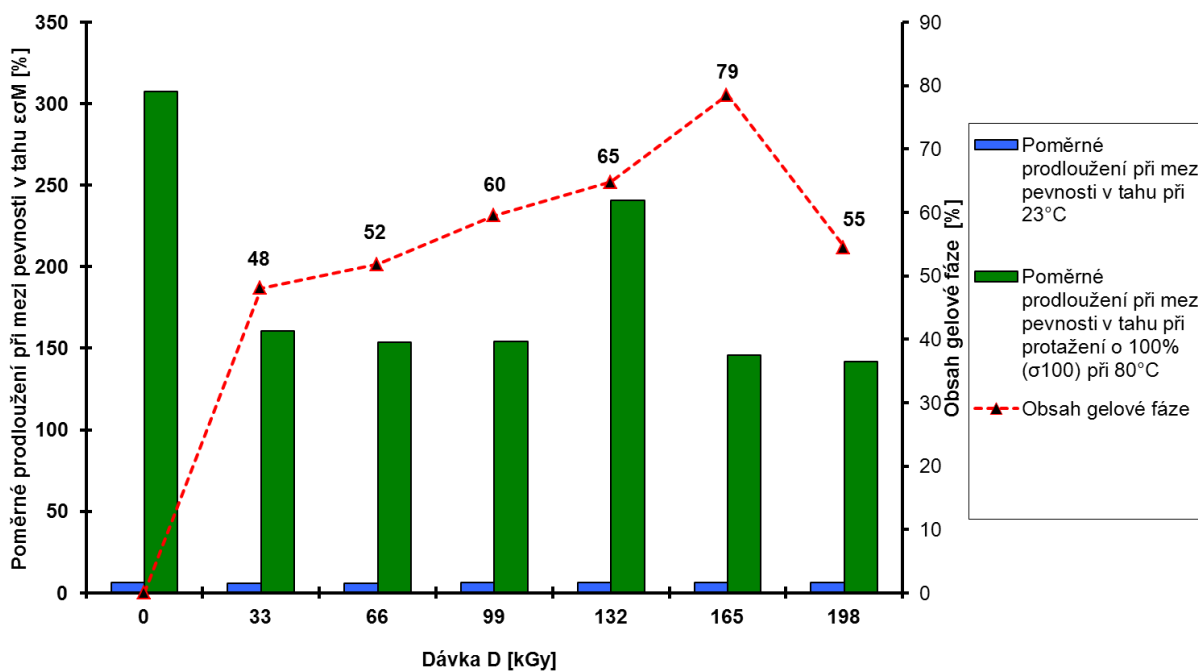
Jelikož u tohoto materiálu při zkoušce za zvýšené teploty $T = 80^{\circ}\text{C}$ nedošlo k přetržení všech zkušebních těles (zejména neozářených) ani po dosažení maximálního protažení při rostoucím napětí (danou rozsahem měřicího zařízení), byla posuzována hodnota napětí při protažení o 100 % (σ_{100}).



Obr. 23. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6



Obr. 24. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6



Obr. 25. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6

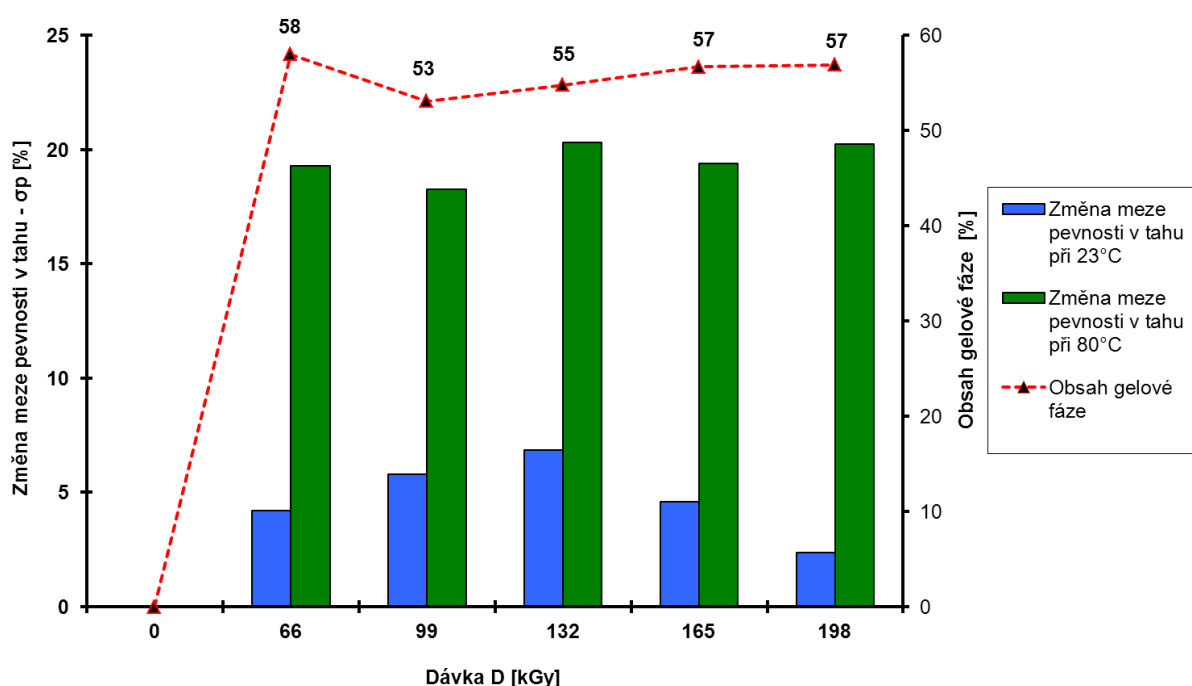
Z naměřených dat u použitých zkušebních těles, která jsem použil při dané opakovatelnosti, je možné klasifikovat, že pro daný materiál se jako nejuvhodnější varianta ozařování pro aplikace za zvýšené teploty jeví dávka záření 198 kGy, při níž došlo ve všech pozorovaných vlastnostech k největším změnám zkoumaných hodnot. Je však nutné podotknout, že dávka záření 198 kGy přináší s sebou zvýšené náklady za ozařování, a proto je nutno pečlivě zvážit, zda nejsou pro dané aplikace dostačující nižší dávky záření.

PA 6.6 – (Frisetta)

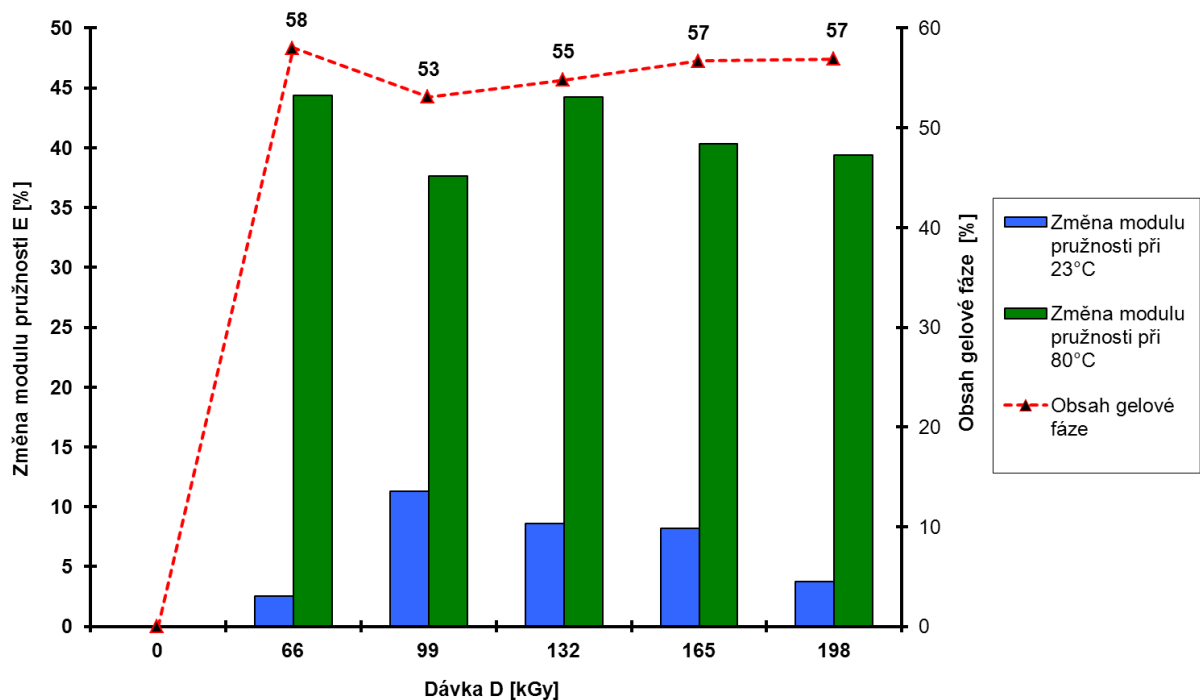
Z porovnání změny meze pevnosti za pokojové a zvýšené teploty mezi neozařenými a ozařenými zkušebními tělesy je možné klasifikovat, že již při dávce 66 kGy je změna meze pevnosti více jak 18 %. Dalším zvyšování dávek záření se mění mez pevnosti jen nepatrně (viz obr. 26).

Podobný trend lze pozorovat i při vzájemném porovnání změny modulu pružnosti za pokojové i zvýšené teploty. Za zvýšené teploty je patrné, že dochází k nárůstu již při dávce 66 kGy a to více jak o 44 %. Další změny dávek záření mění modul pružnosti jen v řádu procent (viz obr. 27).

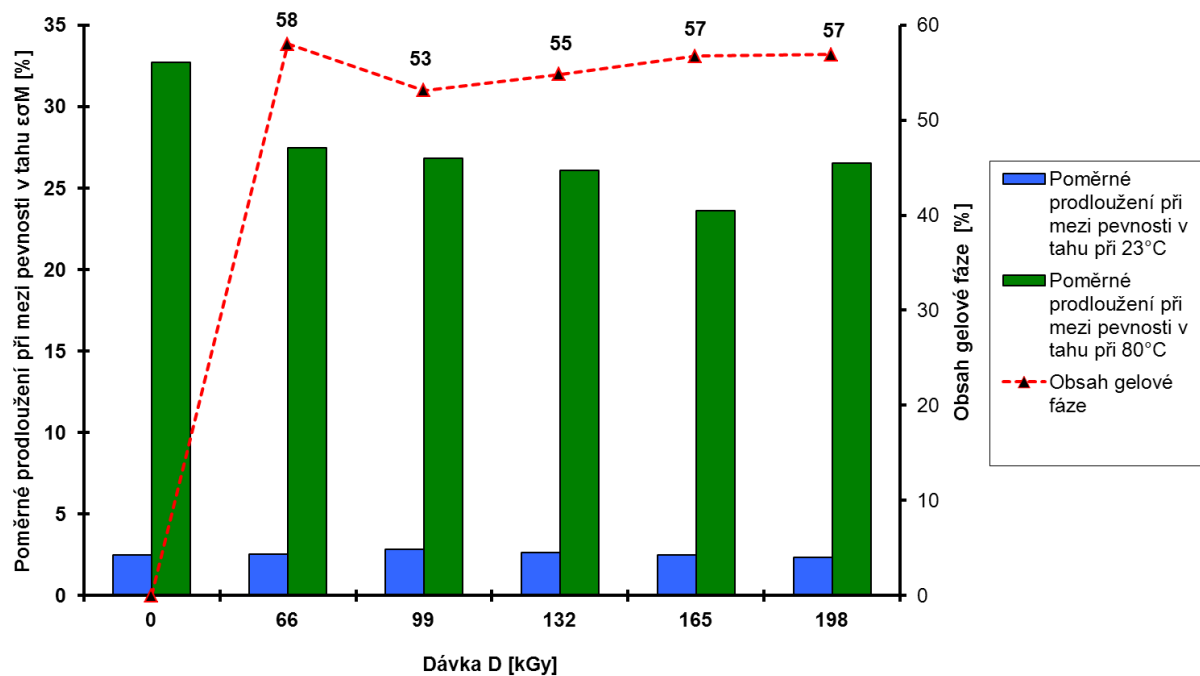
Porovnání změny poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty vykazuje podobné trendové chování jako materiály předchozí. Z naměřených dat lze klasifikovat, že v porovnání s materiály předchozími nejsou změny tak výrazné. K největší změně hodnot poměrného prodloužení dochází za zvýšené teploty u dávky 165 kGy (viz obr. 28).



Obr. 26. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6



Obr. 27. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6



Obr. 28. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6

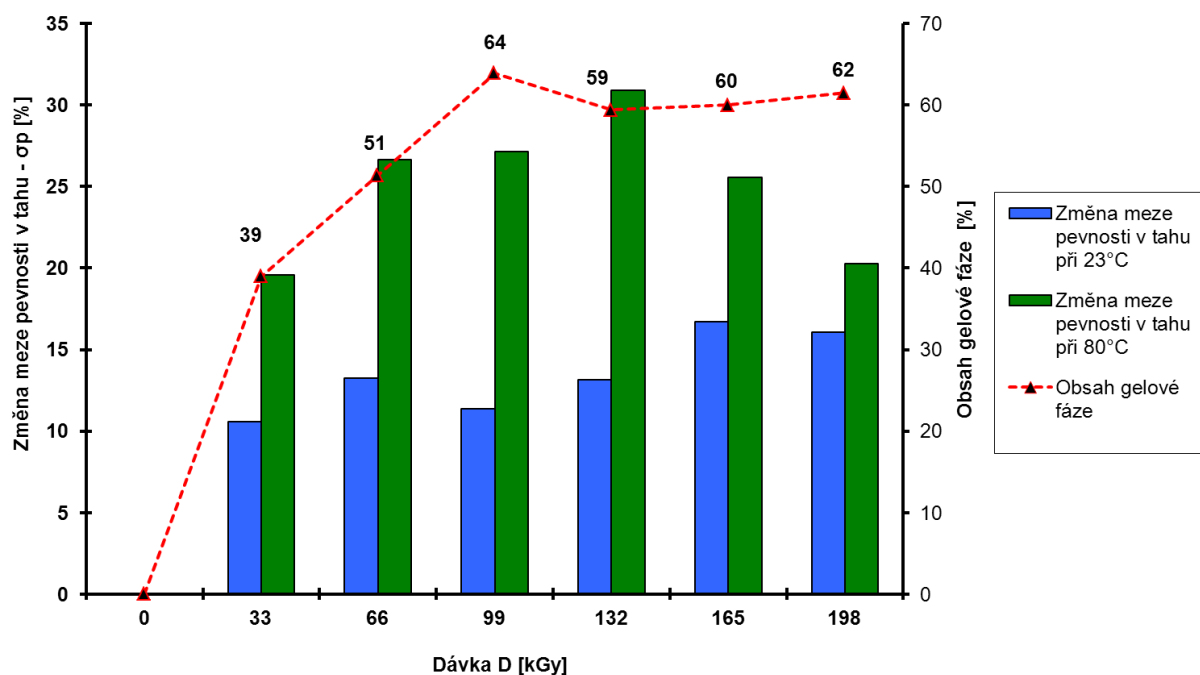
Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil při dané opakovatelnosti, je možné konstatovat, že pro daný materiál se pro mez pevnosti za obou zkoumaných teplot, jako nejvýhodnější varianta ozařování, jeví dávka 132 kGy. Pro modul pružnosti je to dávka 66 kGy za zvýšené teploty a 99 kGy za pokojové teploty. Pro poměrné prodloužení se jako nejvýhodnější varianta ozařování jeví dávka 165 kGy. Z celkového pohledu na změny všech zkoumaných vlastností a s ohledem na náklady za ozařování lze jako nejvýhodnější variantu pro ozařování označit dávku 132 kGy.

PA 6.6 – (PTS)

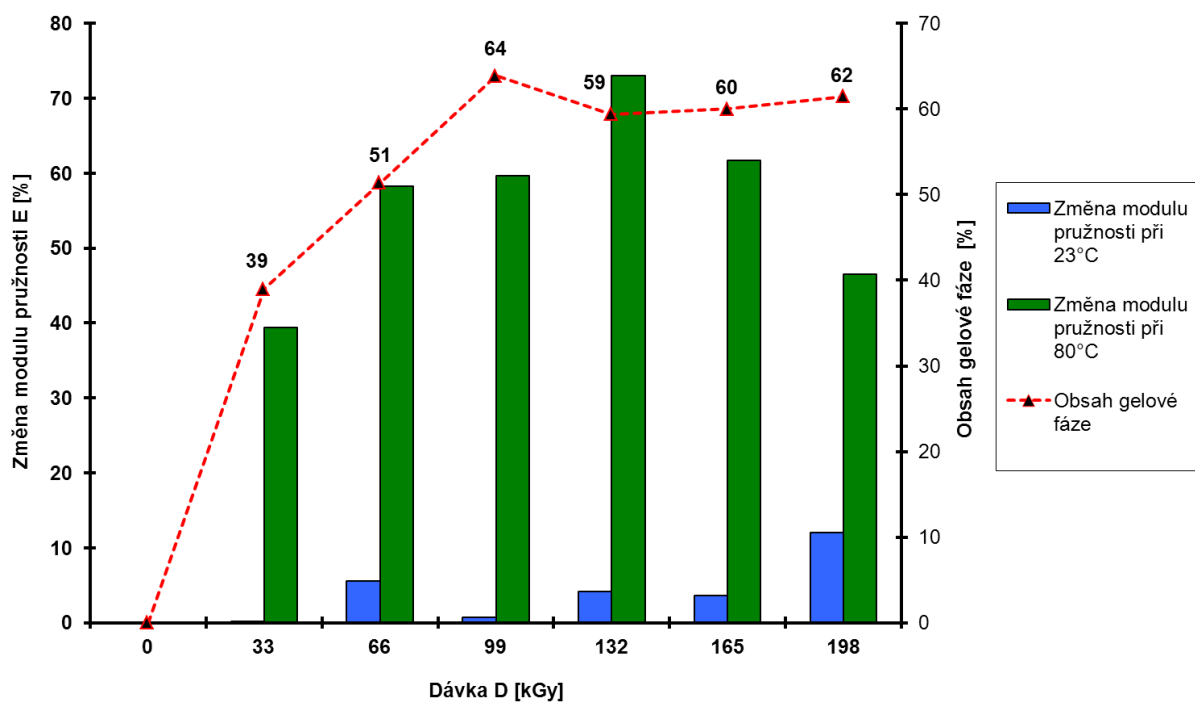
Z porovnání změny meze pevnosti lze u tohoto materiálu klasifikovat větší závislost dávek záření na změnách zkoumané meze pevnosti, a to zejména za zvýšené teploty, kde se jako výhodná varianta projevila dávka 132 kGy, kde byla změna meze pevnosti více jak 30 %. Z dat naměřených za pokojové teploty je možné určit, že změny meze pevnosti v závislosti na dávce záření nejsou tak výrazné a pohybují se v řádu procent (viz obr. 29).

Podobný trend je možno pozorovat i při vzájemném porovnání změny modulu pružnosti za pokojové a zvýšené teploty, kde se opět jako výhodná varianta projevila dávka 132 kGy, kde změna modulu pružnosti dosáhla hodnoty více jak 70 % (viz obr. 30).

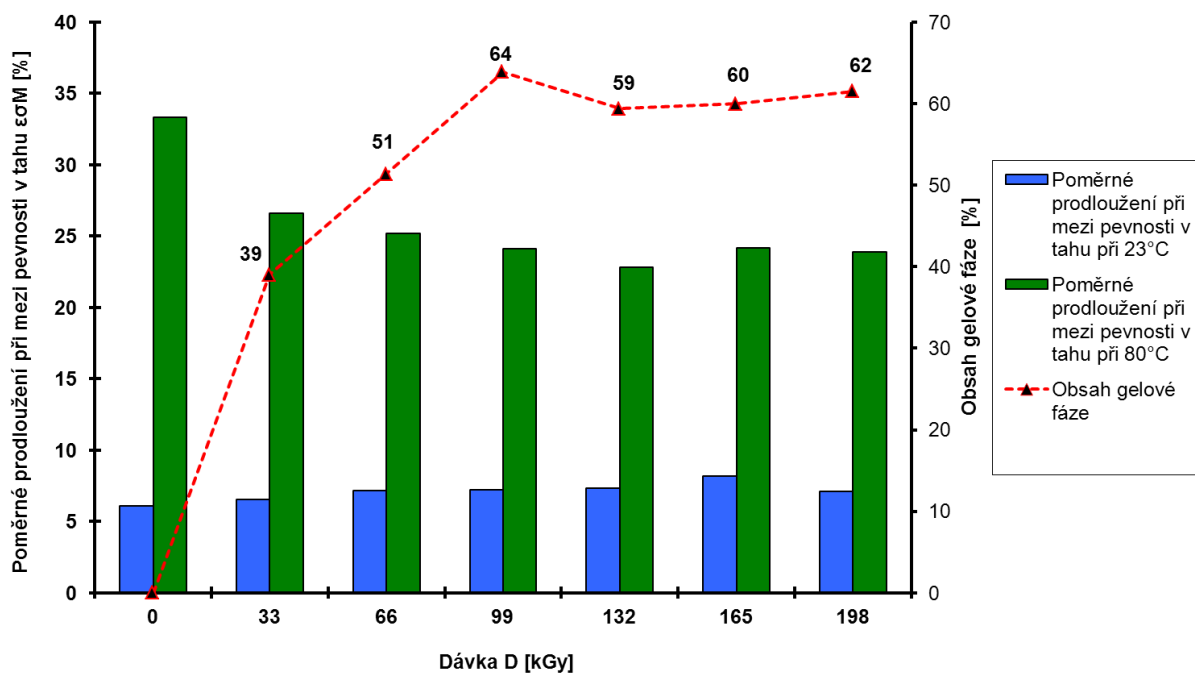
Porovnání změny poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty vykazuje obdobné trendové chování jako předchozí materiál PA 6.6. I zde se z naměřených dat dá určit, že změny nejsou tak výrazné. K největší změně hodnot poměrného prodloužení dochází za zvýšené teploty u dávky 132 kGy (viz obr. 31).



Obr. 29. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6



Obr. 30. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6



Obr. 31. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil při dané opakovatelnosti, je možné určit, že pro daný materiál lze z celkového pohledu jako nejvýhodnější variantu pro ozařování použít dávku 132 kGy, při které došlo k největším změnám hodnot všech zkoumaných vlastností. Jako u každého materiálu je však nutno zohlednit všechny možné faktory a požadavky, které jsou pro danou aplikaci významné. Pokud by jí byla například mez pevnosti v tahu, lze použít i dávky záření nižší, např. 66 kGy, neboť další změny plynoucí z rostoucích dávek záření jsou jen v řádu procent.

8.1.2 Tahové zkoušky - plněné polyamidy

PA 6 GF 30 – (Frisetta)

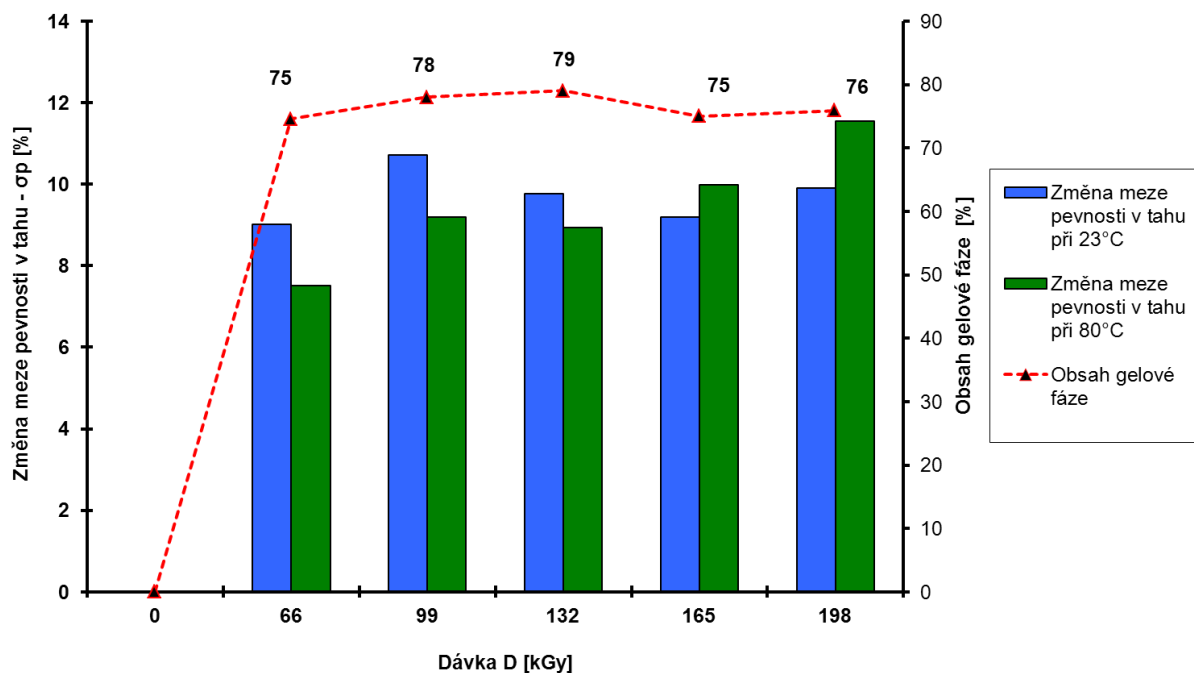
Z porovnání změny meze pevnosti za pokojové a zvýšené teploty se dá vypočítat, že již od dávky 66 kGy je změna meze pevnosti kolem 10 %. Dalším zvyšováním dávek se mění mez pevnosti plněného PA 6 jen v řádu několika procent (viz obr. 32).

Zcela jinou situaci je možno vysledovat ze vzájemného porovnání změn modulu pružnosti za pokojové a zvýšené teploty. Za pokojové teploty dochází k výraznému nárůstu modulu pružnosti u dávky 66 kGy. Aplikace vyšších dávek záření naopak modul pružnosti výrazně snižuje, a to až pod hodnotu modulu

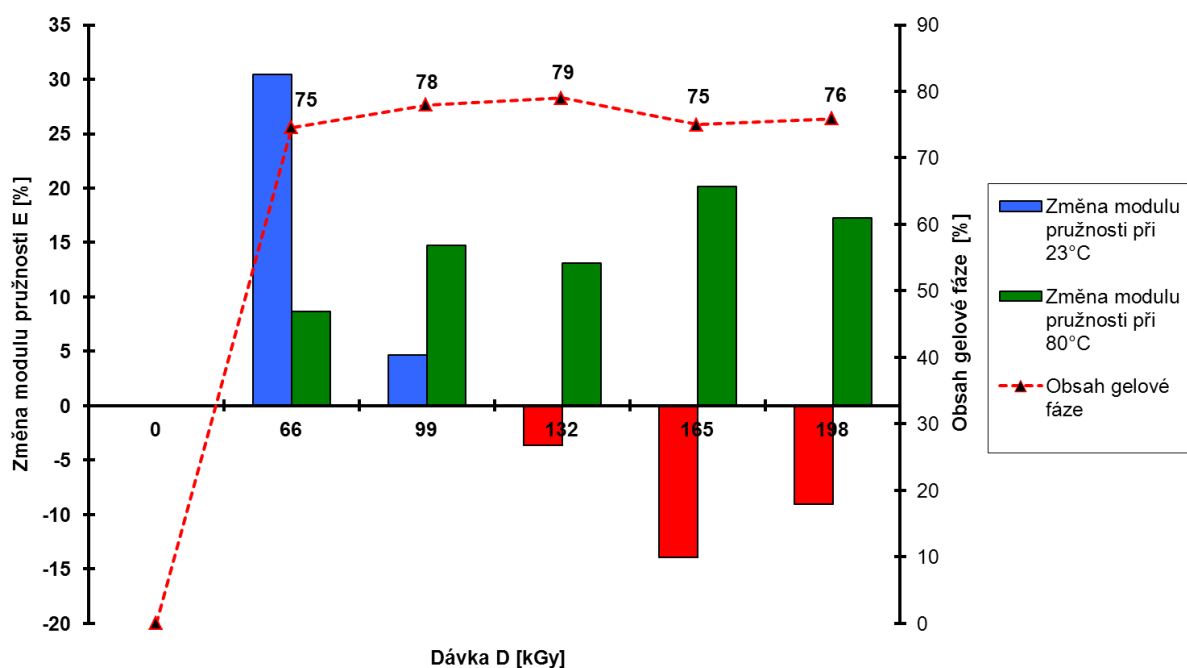
pružnosti neozářených zkušebních těles, což může být způsobeno přítomností plniv, která pomáhají zvýraznit jev křehnutí daného materiálu. Naopak za zvýšené teploty dochází k nárůstu modulu pružnosti u daného materiálu se vzrůstající dávkou záření, a to až o téměř 20 % u dávky 165 kGy (viz obr. 33).

Stejně tak jako v předchozích porovnáních lze ze vzájemného porovnání změny poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty klasifikovat, že za pokojové teploty dochází pouze k minimálním změnám v řádu desetin procent a vliv záření se zde neprojevuje.

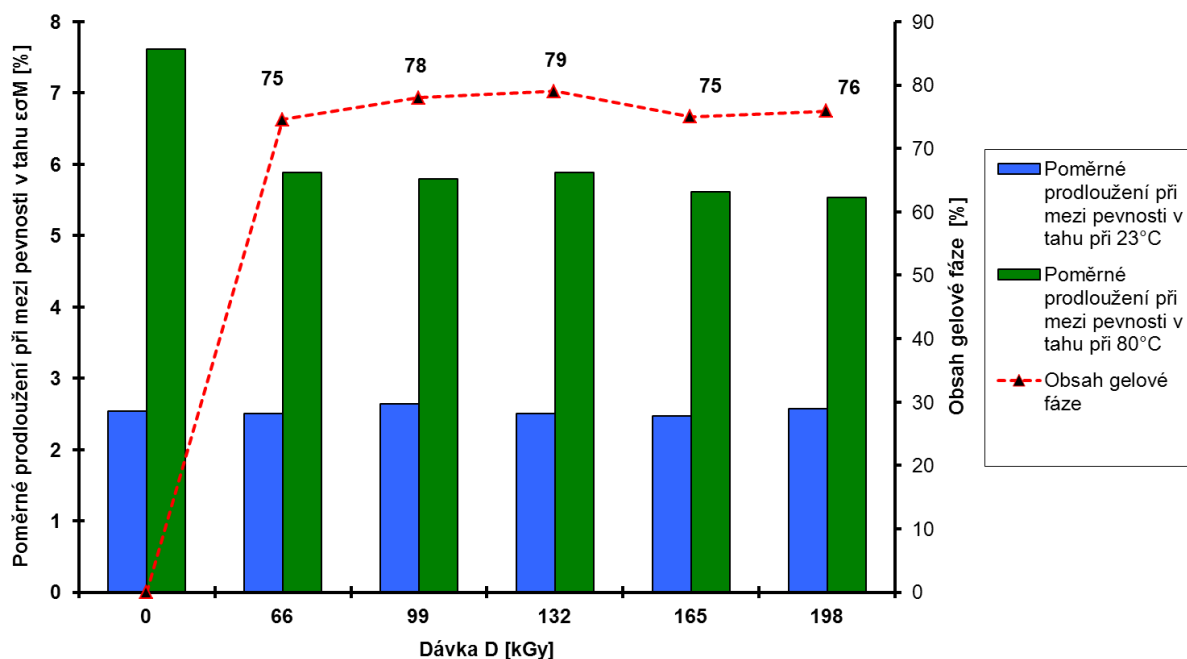
Naopak za zvýšené teploty lze pozorovat značnou změnu poměrného prodloužení, a to zejména mezi neozářeným a ozářeným materiálem, a to již u nejnižší aplikované dávky záření 66 kGy (viz obr. 34). Další zvyšování dávek se stejně jako v předchozích případech projevilo na poměrném prodloužení jen nepatrně.



Obr. 32. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken



Obr. 33. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken



Obr. 34. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken

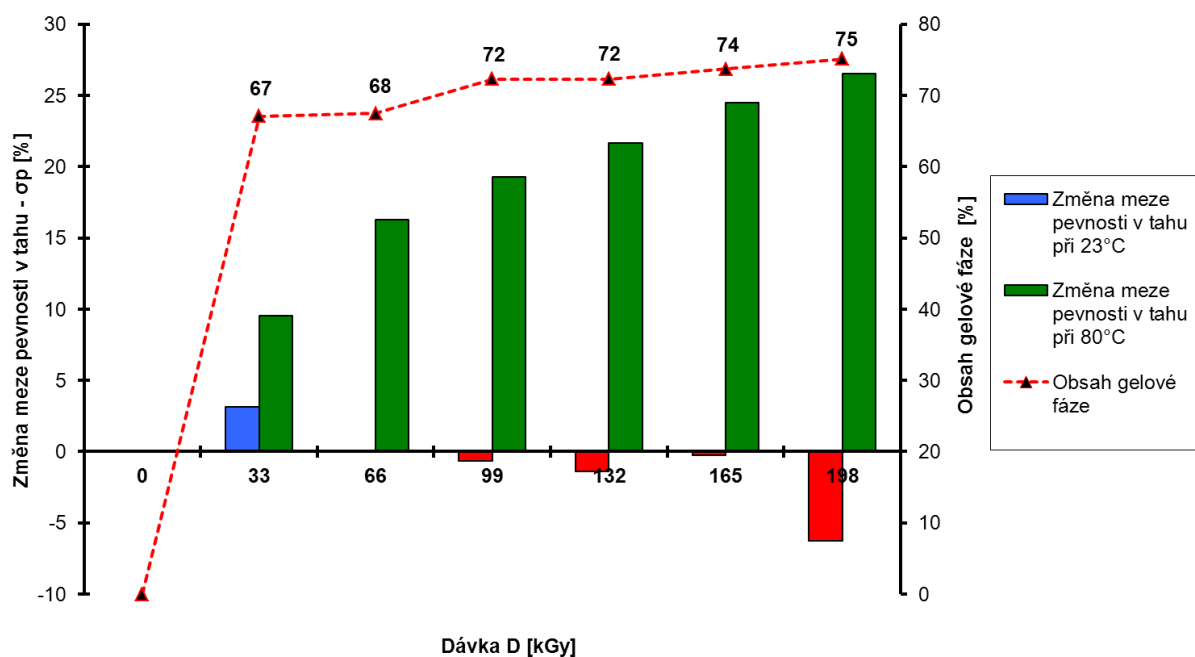
Z naměřených dat zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné konstatovat, že pro daný materiál, lze z celkového pohledu jako nejvýhodnější variantu pro ozařování použít dávku 66 kGy, při které došlo k největším změnám hodnot všech zkoumaných mechanických vlastností.

PA 6.6 GF 25 – (PTS)

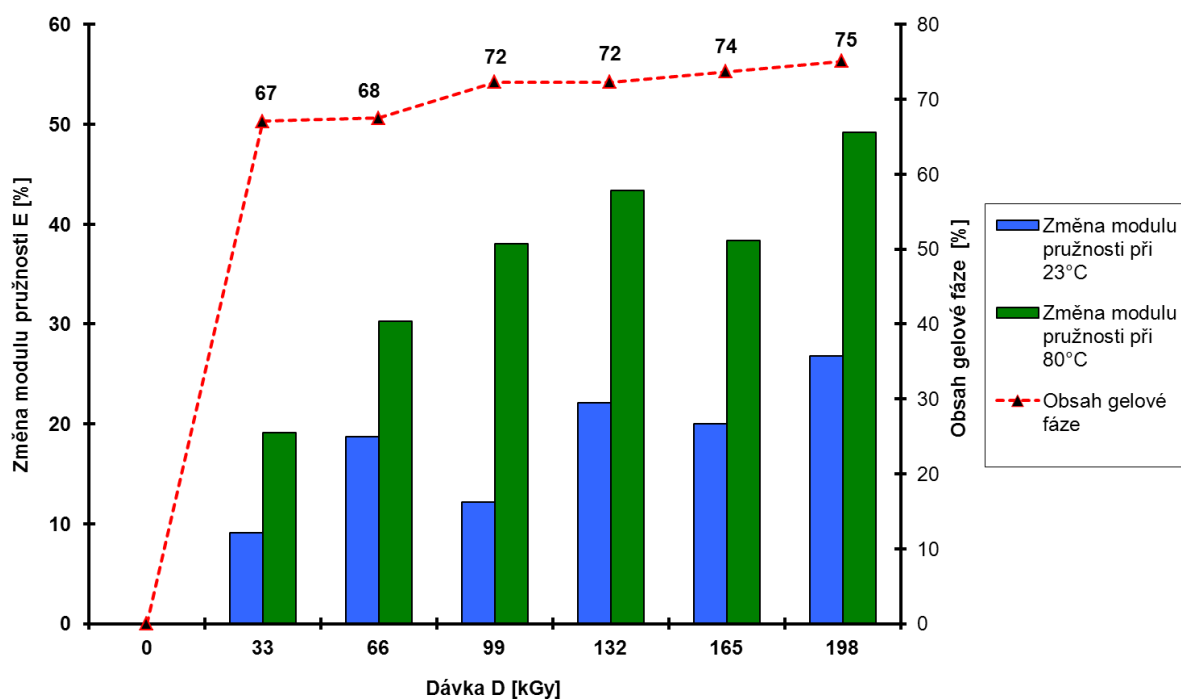
Ze vzájemného porovnání změn meze pevnosti za pokojové a zvýšené teploty je možné stanovit, že za pokojové teploty dochází k nepatrnému nárůstu modulu pružnosti, a to u nejnižší aplikované dávky 33 kGy. Při aplikaci dalších dávek záření se naopak mez pevnosti pohybovala okolo hodnoty neozařeného materiálu a u poslední dávky dokonce klesla až o 6 %. Zcela opačnou situaci lze však vypočítat za zvýšené teploty, kde se vzrůstající dávkou záření dochází v podstatě ke kontinuálnímu zlepšení meze pevnosti, a to až do maximální aplikované dávky záření 198 kGy. Toto zjištění podporuje teorii, že vliv záření na vlastnosti polymerů se nejvíc projevuje za zvýšené teploty, což může být důsledkem vzrůstající hustoty sítě v závislosti na rostoucí dávce záření (viz obr. 35).

Podobnou situaci jako u změny meze pevnosti za zvýšené teploty lze také pozorovat u vzájemného porovnání změn modulu pružnosti za pokojové a zvýšené teploty, kde u obou teplot dochází k postupnému nárůstu modulu pružnosti, a to již od nejnižší dávky záření 33 kGy (viz obr. 36).

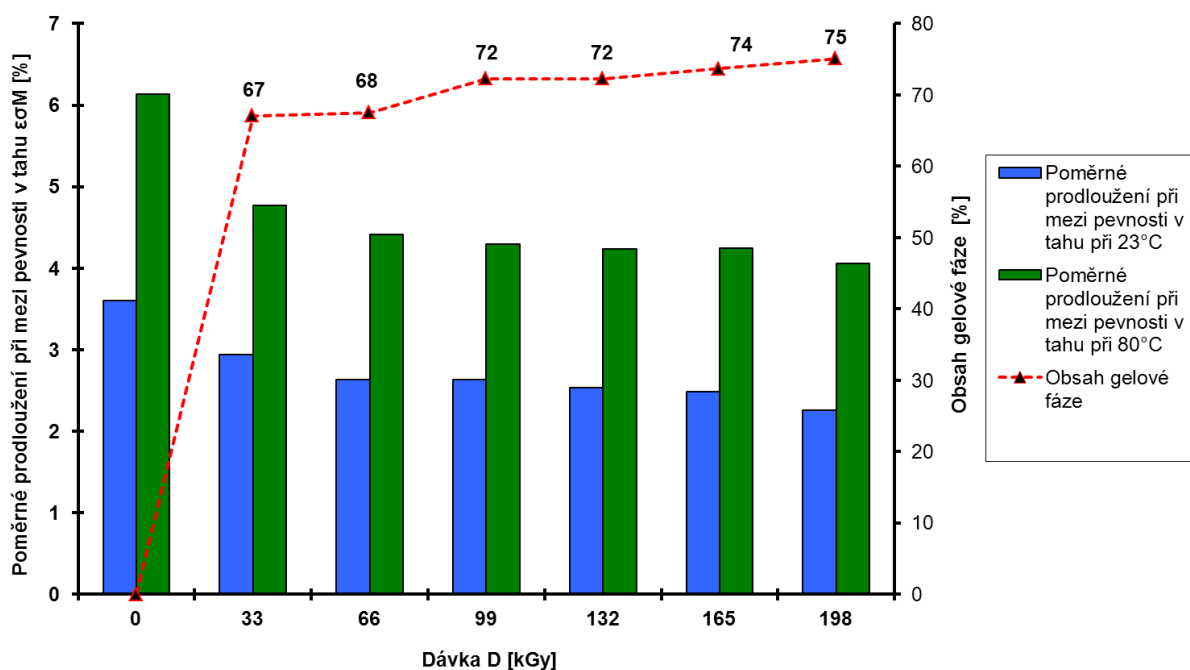
Stejně tak jako u modulu pružnosti a meze pevnosti za zvýšené teploty se dá z porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty určit, že za pokojové teploty dochází k postupnému snižování meze pevnosti se vzrůstající dávkou záření. Za zvýšené teploty je možné vypočítat nejvyšší změnu poměrného prodloužení tak, jako v předchozích případech, a to u nejnižší aplikované dávky záření 33 kGy (viz obr. 37).



Obr. 35. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken



Obr. 36. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken



Obr. 37. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné konstatovat, že pro daný materiál, se z celkového pohledu jako nejvýhodnější varianta pro ozařování jeví dávka 198 kGy, při které došlo k největším změnám hodnot všech zkoumaných vlastností. Tento materiál prokázal jednu z nejvýraznějších pozorovaných závislostí na dávkách záření, což může být důsledkem vyšší míry stabilizace a modifikace daného polymeru výrobcem.

PA 6.6 GF 30 – (Frisetta)

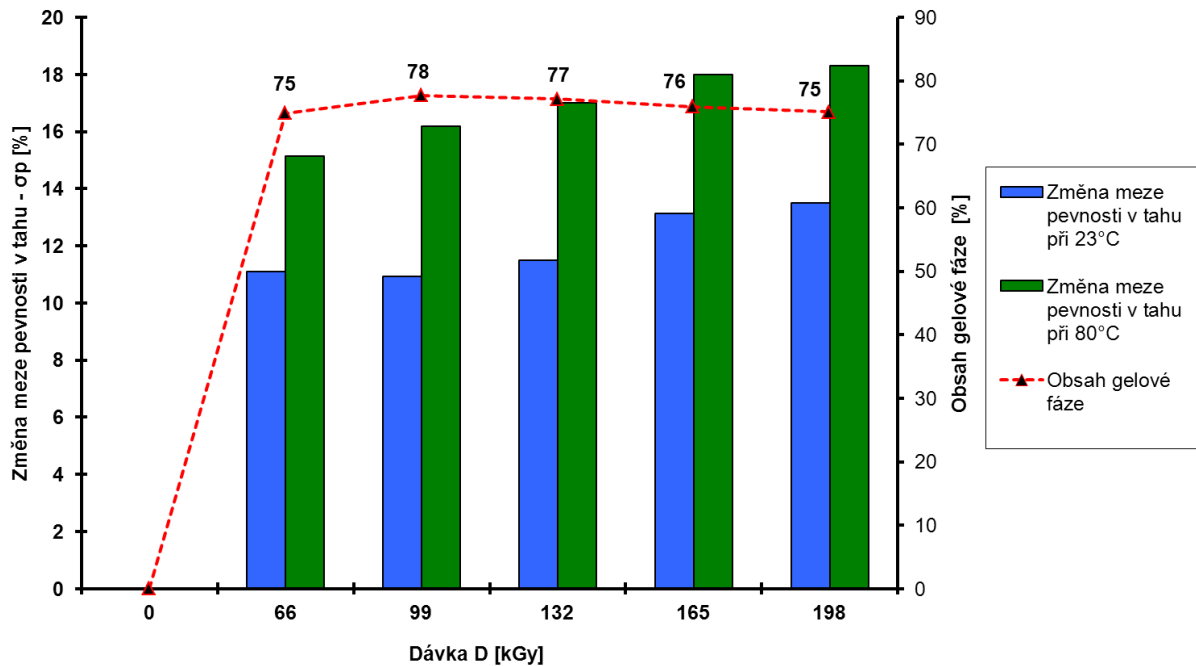
Z porovnání změny meze pevnosti lze určit, že již od dávky 66 kGy je změna meze pevnosti za pokojové teploty kolem 11 % a za zvýšené kolem 15 %. Se vzrůstající dávkou záření roste mez pevnosti plněného PA 6.6 jen v řádu několika procent (viz obr. 38).

Podobnou situaci jako u meze pevnosti je možné vyzorovat i se vzájemného porovnání změn modulu pružnosti za zvýšené teploty, kde přes malý pokles u dávky 99 kGy roste změna modulu pružnosti se vzrůstající dávkou záření. Za pokojové teploty lze pozorovat podobné tendenční chování s poklesem u dávky 132 kGy (viz obr. 39).

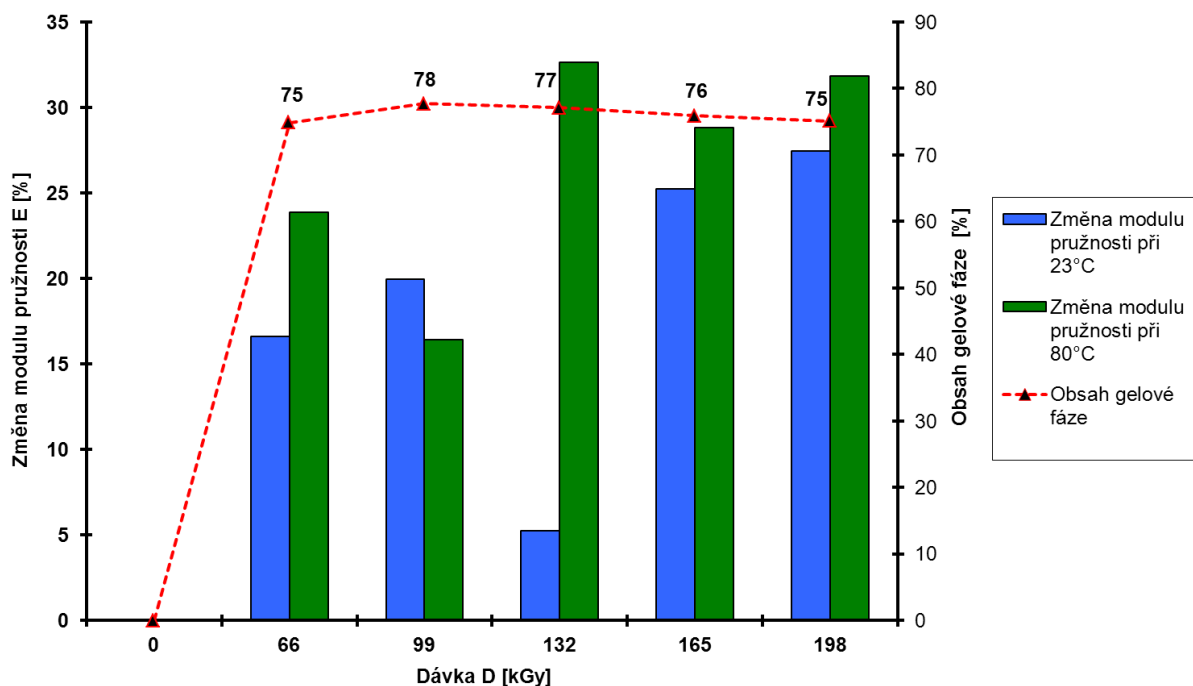
Stejně tak jako v předchozím případě se dá ze vzájemného porovnání změny poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za

pokožkové a zvýšené teploty vyzorovat, že za pokojové teploty dochází pouze k minimálním změnám v řádu desetin procent a vliv záření se zde neprojevuje.

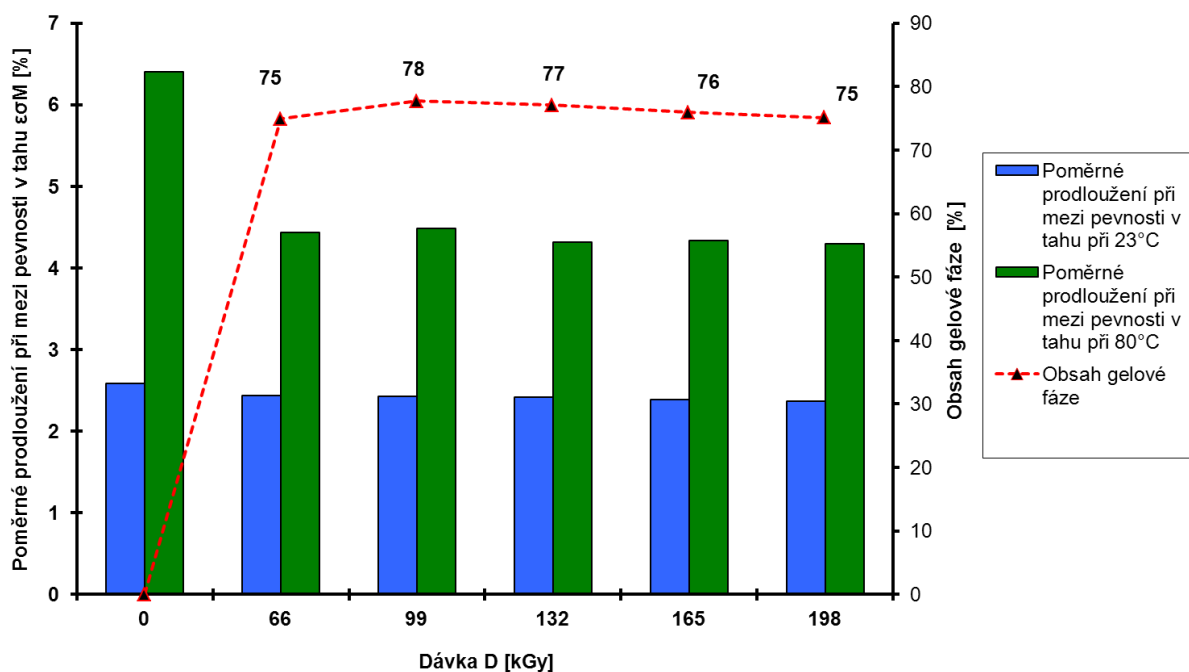
Naopak za zvýšené teploty lze však pozorovat značnou změnu poměrného prodloužení, zejména mezi neozářeným a ozářeným materiálem, a to již u nejnižší aplikované dávky záření 66 kGy (viz obr. 40). Vyšší dávky záření poměrné prodloužení u testovaných materiálů neovlivní.



Obr. 38. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken



Obr. 39. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken



Obr. 40. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné určit, že pro daný materiál se z celkového pohledu na zkoumané mechanické vlastnosti, za obou měřených teplot, jeví jako nejvýhodnější varianta pro ozařování dávka 66 kGy. Odlišná situace je u modulu pružnosti, kde je nutno zohlednit konečnou aplikaci výrobku a jeho pracovní teplotu, kde pro vyšší teploty i s ohledem na náklady za ozařování se jako nejvýhodnější varianta pro ozařování jeví dávka 132 kGy.

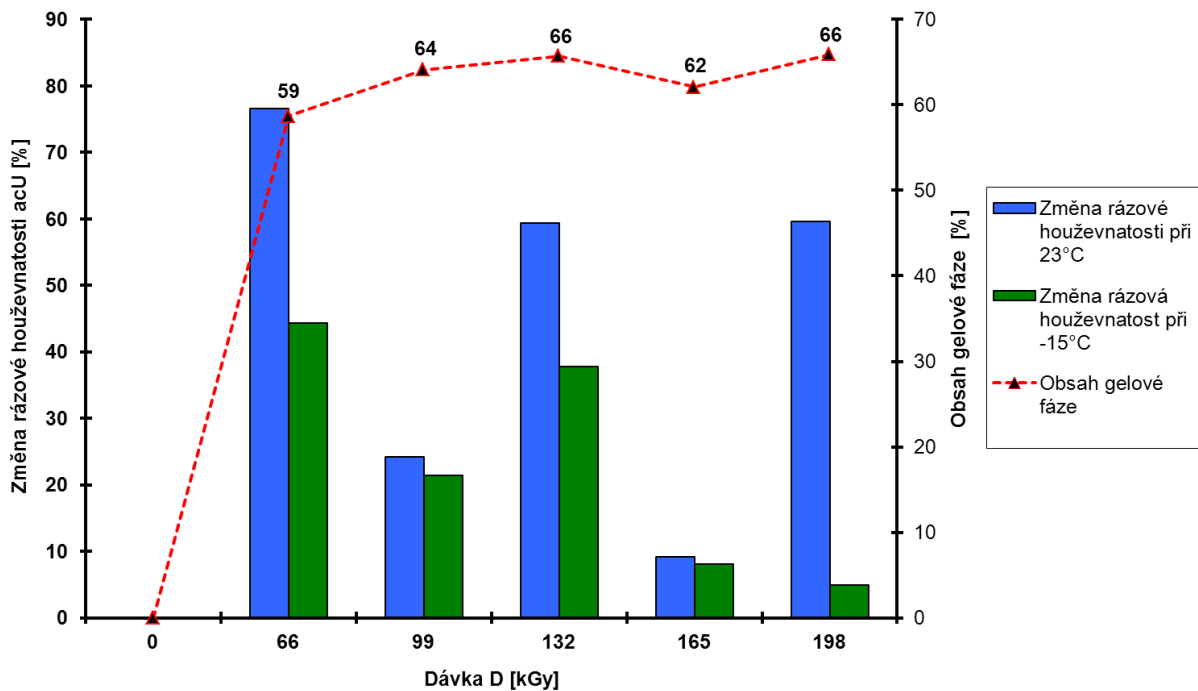
8.2 Rázová houževnatost

Zkouška rázové houževnatosti (a_{cU}) byla realizována dle příslušné normy ČSN EN ISO 179 [66, 67] za pokojové a snížené (-15°C) teploty. Měření byla provedena s opakovatelností minimálně 10 a vyšší. Byla též provedena kontrola na vznik hrubých chyb včetně testu normalit. Veškeré prezentované závěry jsou určeny na základě výběrových souborů o četnostech daných opakovatelností. Neozářený materiál je brán jako referenční a následující grafy znázorňují změnu naměřených hodnot k hodnotě referenční.

8.2.1 Rázová houževnatost - neplněné polyamidy

PA 6 – (Frisetta)

Z porovnání změny rázové houževnatosti za pokojové a snížené teploty je možné vyzorovat, že se vzrůstající dávkou záření rázová houževnatost u polyamidu PA 6 klesá, což může být důsledkem vzrůstající křehkosti daného polymeru (viz obr. 41).

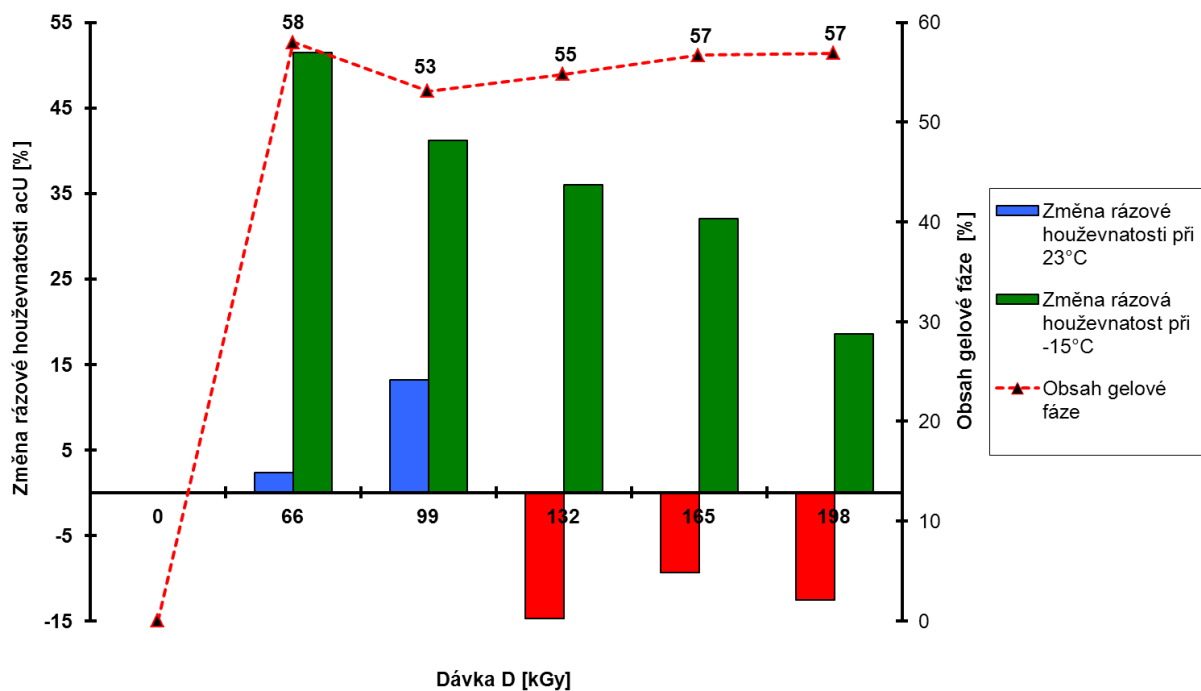


Obr. 41. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné klasifikovat, že pro daný materiál, se jako nejvýhodnější varianta pro ozařování jeví dávka 66 kGy, při které došlo k největším změnám hodnot rázové houževnatosti a to u obou zkoumaných teplot. Další navyšování dávek záření vedlo k poklesu hodnot změny rázových vlastností.

PA 6.6 – (Frisetta)

Ze vzájemného porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření je možné při pokojové a snížené teplotě stejně jako u předchozího materiálu PA 6 vyzorovat, že rázová houževnatost u polyamidu PA 6.6 klesá s dávkou záření vzrůstající od 66 kGy. Za pokojové teploty rázová houževnatost od dávky záření 99 kGy dokonce u všech ostatních ozařovaných zkušebních těles klesla až pod hodnotu zkušebních těles neozařovaných (viz obr. 42).



Obr. 42. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6

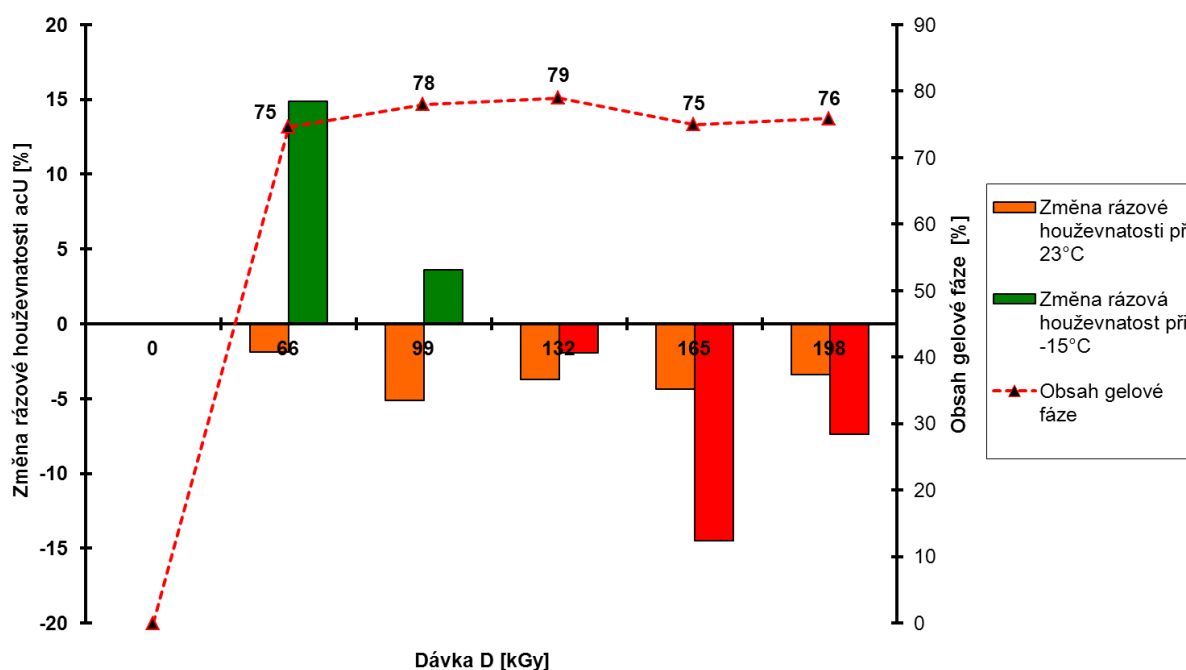
I v tomto případě lze z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti konstatovat, že pro daný materiál se pro rázové aplikace jako nejvýhodnější varianty pro ozařování jeví nižší dávky záření, tj. 66 kGy a 99 kGy, při kterých došlo k největším změnám hodnot rázové houževnatosti. Vyšší dávky záření vedly ke zhoršení rázové houževnatosti až pod hodnotu neozařených zkušebních těles.

8.2.2 Rázová houževnatost - plněné polyamidy

PA 6 GF 30 – (Frisetta)

U plněných materiálů se dle očekávání projevil vliv plniv, který zvýraznil projevy křehnutí ozařovaných materiálů.

Ze vzájemného porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření za pokojové a snížené teploty je možné klasifikovat, že vliv záření, respektive jeho zvyšující se dávky, vede k poklesu rázové houževnatosti plněných polyamidů. Za pokojové teploty dokonce vykázaly všechny ozařené zkušební tělesa nižší hodnoty rázové houževnatosti než u neozařených zkušebních těles (viz obr. 43).

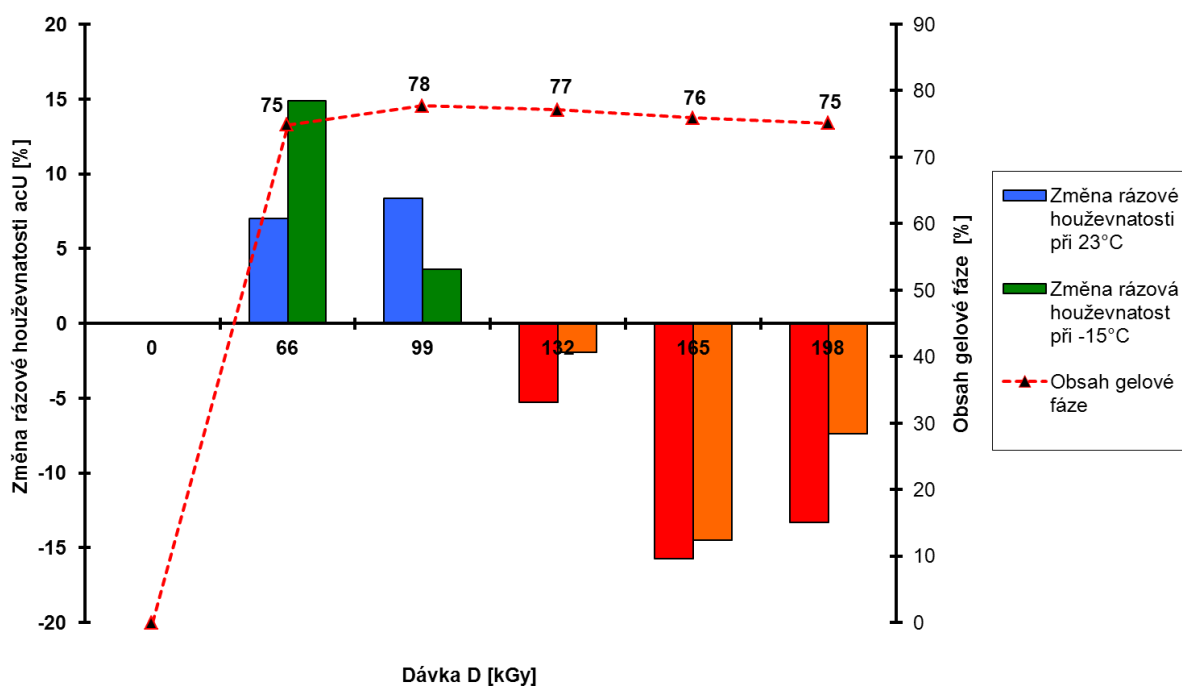


Obr. 43. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken

V tomto případě, lze z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti konstatovat, že pro daný plněný materiál skelným vláknem s ohledem na zkoumané rázové vlastnosti se jeví aplikace radičního síťování jako méně výhodná. Jako možnou variantu pro ozařování lze použít dávku záření 66 kGy, kde však došlo k pozitivním změnám jen za snížené teploty.

PA 6.6 GF 30 – (Frisetta)

Stejně tak jako u předchozích materiálů je možné ze vzájemného porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření za pokojové a snížené teploty vyzorovat podobné tendenční chování, tj. že vyšší dávky záření od 66 kGy, resp. 99 kGy, vedou k poklesu rázové houževnatosti plněného polyamidu PA 6.6 až pod hodnotu neozařených zkušebních těles. (viz obr. 44).



Obr. 44. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné vypočítat, že pro daný materiál lze jako nejvýhodnější variantu pro ozáření s ohledem na rázové vlastnosti použít dávku záření 66 kGy.

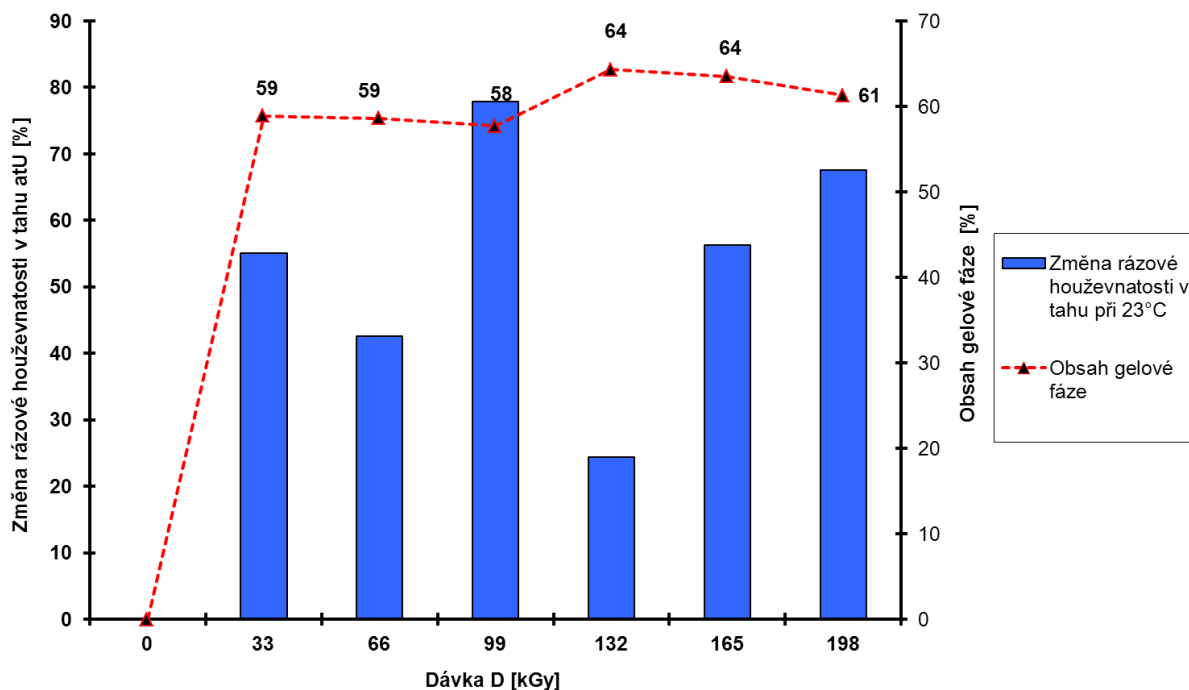
8.3 Rázová houževnatost v tahu

Zkouška rázové houževnatosti (a_{tU}) v tahu byla realizována dle příslušné normy ČSN EN ISO 8256 [70] za pokojové teploty. Měření byla provedena s opakovatelností minimálně 15. Byla též provedena kontrola na vznik hrubých chyb včetně testu normalit. Veškeré prezentované závěry jsou určeny na základě výběrových souborů o četnostech daných opakovatelností. Neozářený materiál je brán jako referenční a následující grafy znázorňují změnu naměřených hodnot k hodnotě referenční.

8.3.1 Rázová houževnatost v tahu - neplněné polyamidy

PA 6.6 – (Dimelika)

Z porovnání změny rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty je možné vyzorovat patrný vliv dávek záření na zkoumaný neplněný polyamid 6.6. Nejlepší hodnoty bylo dosaženo při dávce 99 kGy, kdy se rázová houževnatost v tahu zvýšila o 78 % oproti neozářeným zkušebním tělesům. (viz obr. 45).



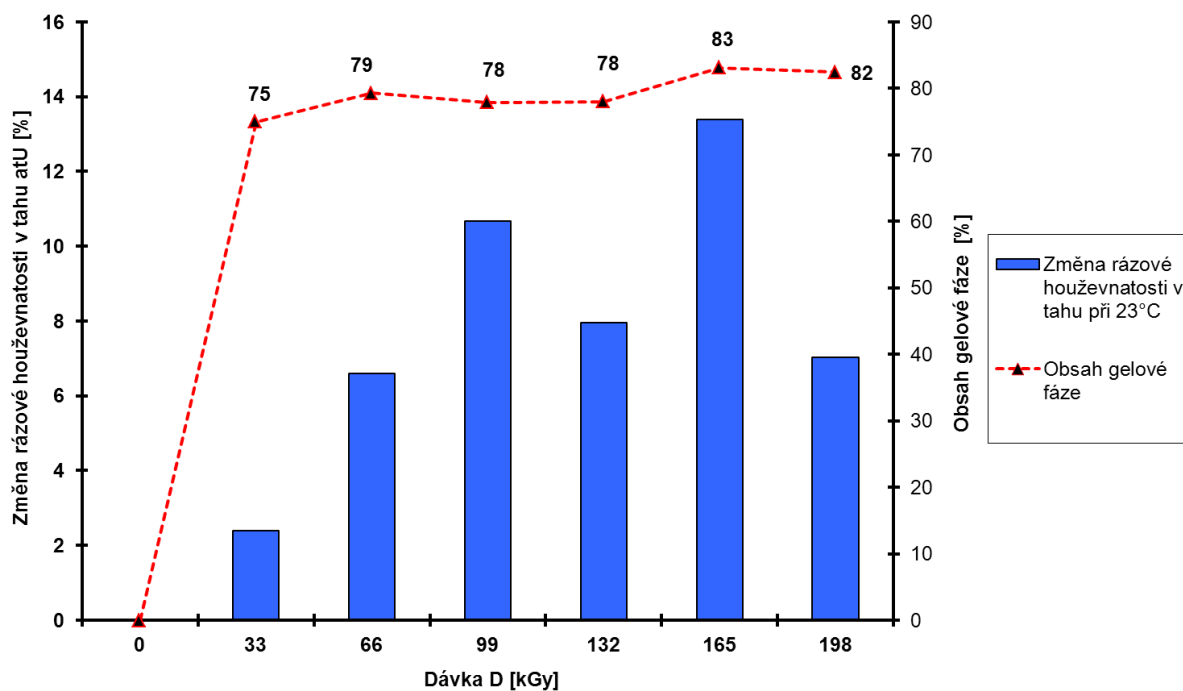
Obr. 45. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil pro zkoušku rázové houževnatosti v tahu a při dané opakovatelnosti, je možné klasifikovat, že pro daný materiál se jako nejvýhodnější varianta pro ozařování jeví doporučená dávka výrobcem 99 kGy.

8.3.2 Rázová houževnatost v tahu - plněné polyamidy

PA 6 GF 30 – (Dimelika)

Z porovnání změny rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty lze klasifikovat, že se vzrůstající dávkou záření tendenčně roste rázová houževnatost v tahu až po dávku 165 kGy, a to v řádu několika procent, od které následně klesá, což může být způsobeno buď vlivem degradace polyamidu působením vyšší dávky záření, anebo nižší mírou stabilizace daného polymeru (viz obr. 46).



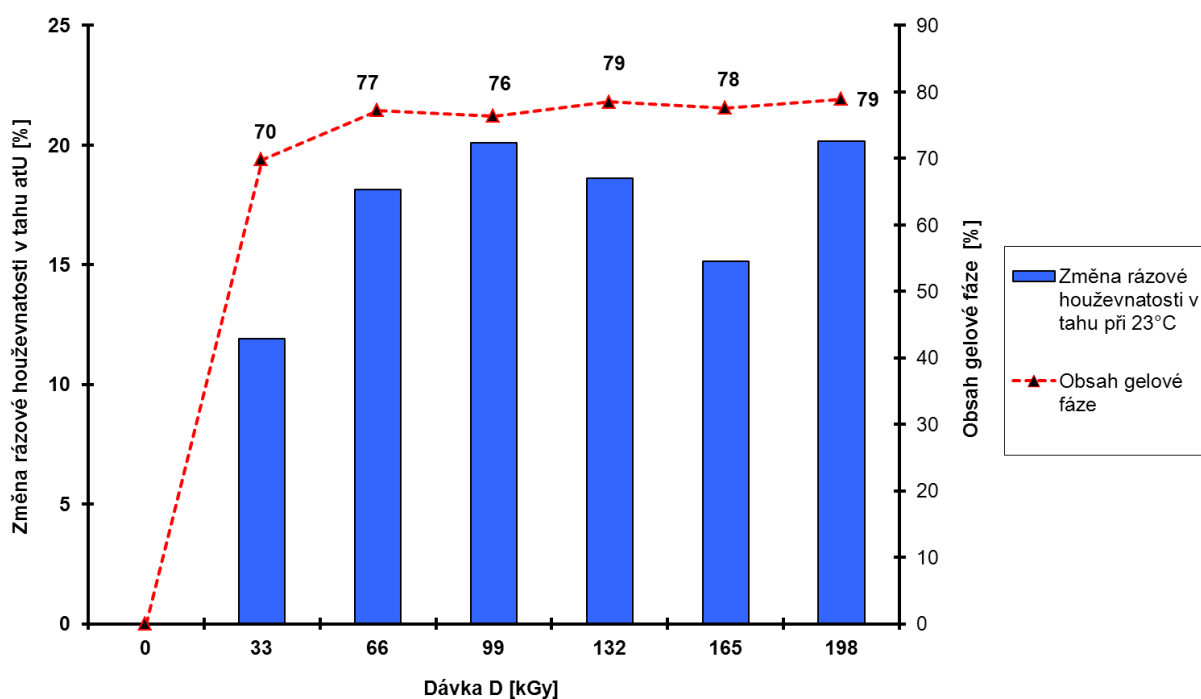
Obr. 46. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken

Z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, je možné klasifikovat, že pro daný materiál lze jako nejvýhodnější variantu pro ozařování použít doporučenou dávku výrobcem, tj.

99 kGy. Zlepšení u dávky 165 kGy je oproti dávce záření 99 kGy jen v řádu několika procent, což neodpovídá vyšší ceně za ozařování.

PA 6.6 GF 30 – (Dimelika)

Z porovnání změny rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty lze vyzorovat patrný vliv dávek záření na zkoumaný plněný polyamid 6.6 (viz obr. 47).

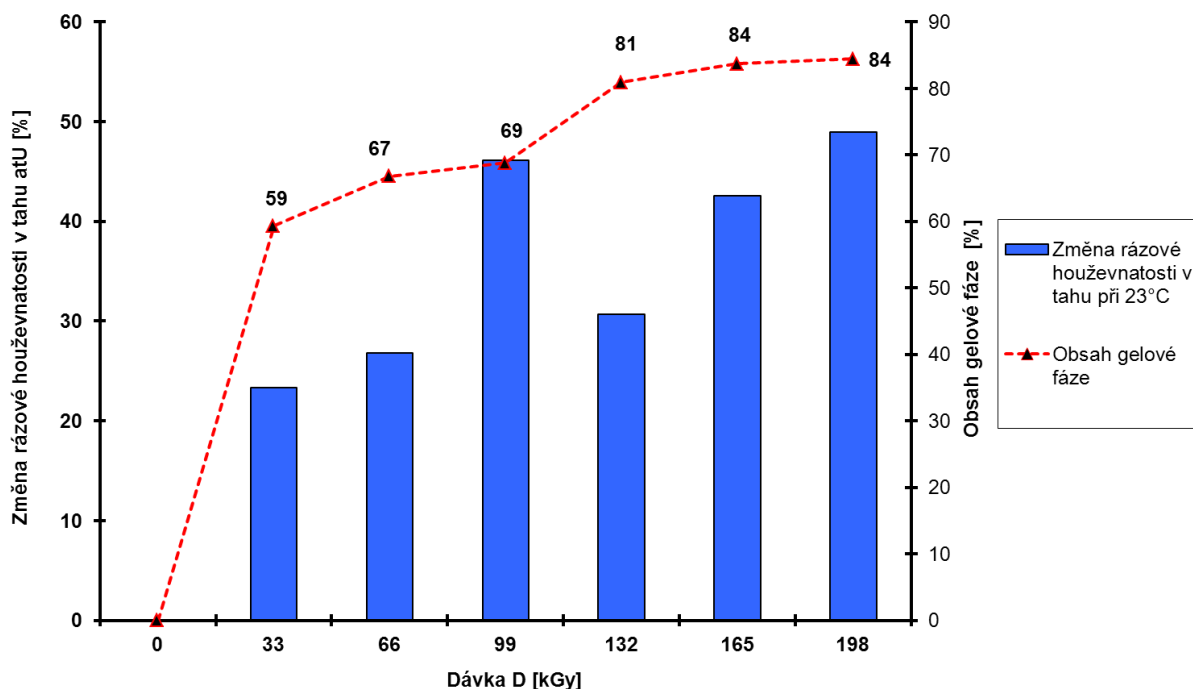


Obr. 47. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken

Stejně tak jako u předchozích materiálů je možné z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, klasifikovat, že pro daný materiál se jako vhodná varianta pro ozařování jeví doporučená dávka záření výrobcem 99 kGy. Od dávky záření 99 kGy se rázová houževnatost v tahu mění jen v řádu několika procent.

PA 6.6 GF 30 (PTS)

Z porovnání změny rázové houževnatosti v tahu plněného polyamidu 6.6 v závislosti na dávce záření za pokojové teploty je patrné, že se vzrůstající dávkou záření má rázová houževnatost v tahu rostoucí trend (viz obr. 48), což se dá vypožorovat i z rostoucího obsahu gelové fáze. Z provedených měření nelze však jednoznačně vysvětlit nárůst rázové houževnatosti v tahu při dávce 99 kGy.



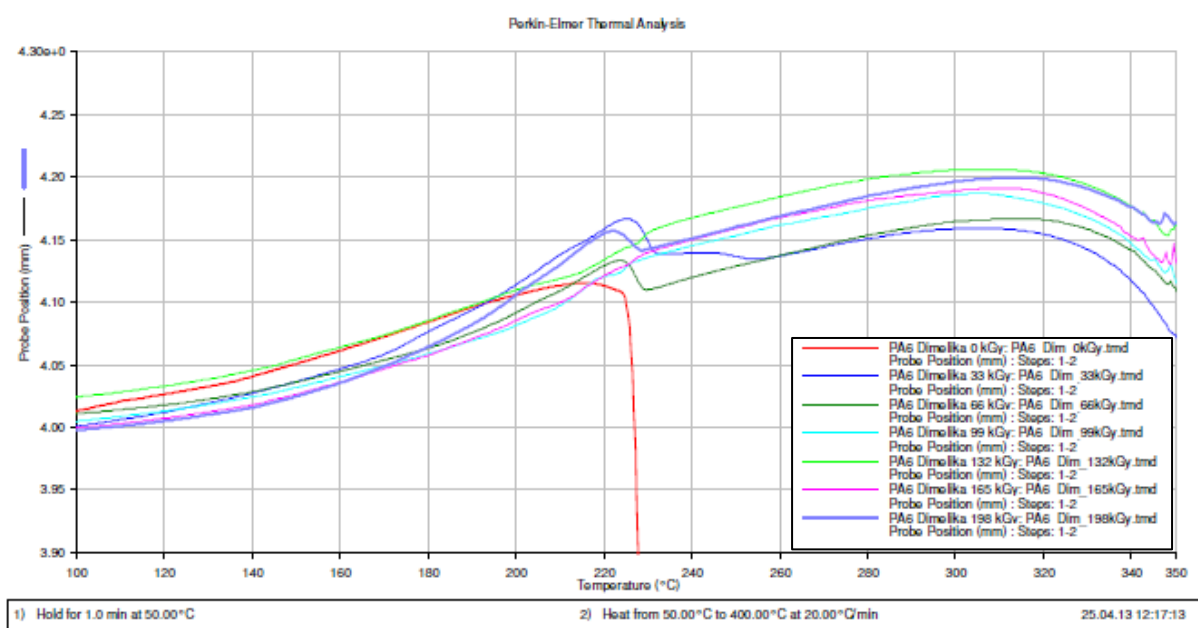
Obr. 48. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken

Stejně tak jako u předchozích materiálů je možné z naměřených dat ze zkušebních těles, která jsem použil, při dané opakovatelnosti, konstatovat, že pro daný materiál lze i s ohledem na náklady použít variantu pro ozařování doporučenou dávkou výrobcem 99 kGy.

8.4 Termomechanická analýza - TMA

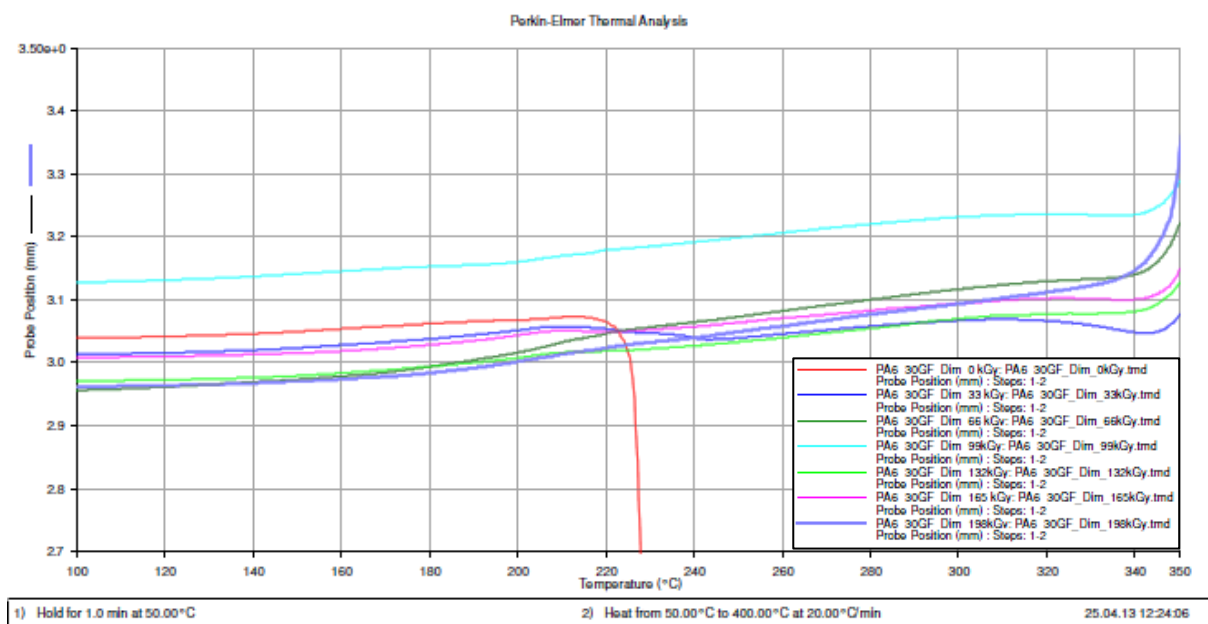
Jako doplňující měření pro potvrzení vlivu ionizačního záření na strukturu zkoumaných polyamidů byla provedena termomechanická analýza. Pro měření byly připraveny zkušební vzorky (4x4x4mm) z normalizovaných těles pro zkoušku rázové houževnatosti.

Termomechanická analýza byla provedena podle normy ISO 11359 [70-72] na zkušebním zařízení DMA 7e PERKIN ELMER. Nejdříve došlo k zahřátí přístroje na teplotu 50 °C a na této teplotě byl ponechán 1 minutu. Poté byl spuštěn proces ohřevu na 400 °C s rychlostí temperace 20 °C/min. Pro měření byla použita penetrační metoda se statickou zatěžující silou 160 mN.



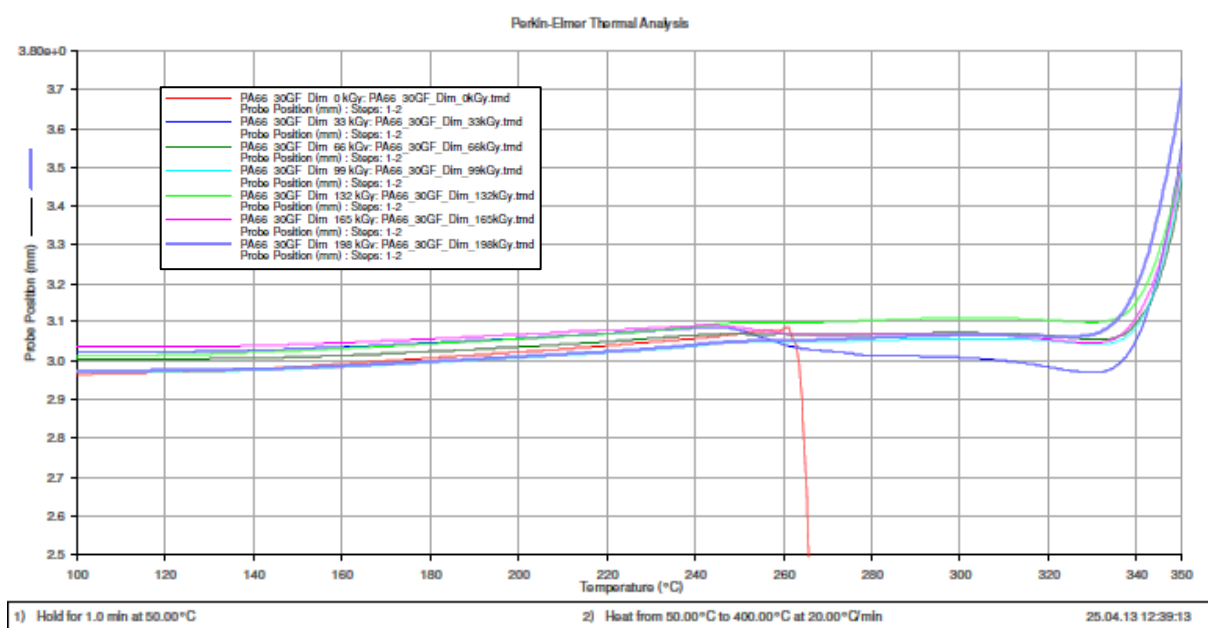
Obr. 49. TMA materiálu PA 6 (Dimelika)

Z obrázku 49 je patrné, že neozářený neplněný materiál PA 6 je stabilní do své teploty tání - zhruba 220 °C. Dalším zvyšováním teploty dochází k penetraci měřicí sondy materiálem. Vliv dávek záření a následný vznik prostorové sítě převážně v amorfních oblastech materiálu způsobí, že se materiál dále nechová plasticky a ozářené zkušební vzorky vykazují nižší deformace při působení konstantního napětí v závislosti na teplotě, která se pohybuje nad teplotu tání neozářeného materiálu a zkušební vzorky jsou tedy teplotně stabilní až do teploty zhruba 340 °C. Teplota nad 340 °C vedla k pyrolytické termo-oxidativní degradaci zkušebních vzorků (viz obr. 49).



Obr. 50. TMA materiálu PA 6 GF30 (Dimelika)

Podobná situace jako u neplněného polyamidu 6 je i u polyamidu plněného 30 % skelných vláken. Neozářený materiál je opět stabilní do své teploty tání. Další zvyšování teploty vede k jeho roztavení. Všechny ozářené vzorky projevily nižší deformaci při působení konstantního napětí až do teploty 340 °C než vzorky neozářené. Vliv plniv se projevil až v samotném konci měření, kdy došlo k pyrolytické termo-oxidativní degradaci, a plněné materiály na rozdíl od neplněných „napěnily“ (viz obr. 50).



Obr. 51. TMA materiálu PA 6.6 GF30 (Dimelika)

Podobné tendenční chování jako u polyamidů 6 je možné vypořádat i u polyamidů 6.6, kde byly neozářené zkušební vzorky stabilní do své teploty tání zhruba 260 °C. Další zvýšení teploty vedlo k jejich roztavení. Všechny další ozářené vzorky projevily svoji tepelnou odolnost také do teploty 340 °C (viz obr. 51).

Z naměřených hodnot lze vypořádat, že změna struktury síťováním zkoumaných polyamidů, iniciovaná působením různých dávek ionizačního beta záření, má pozitivní vliv na celkovou tepelnou odolnost všech zkoumaných ozářených materiálů.

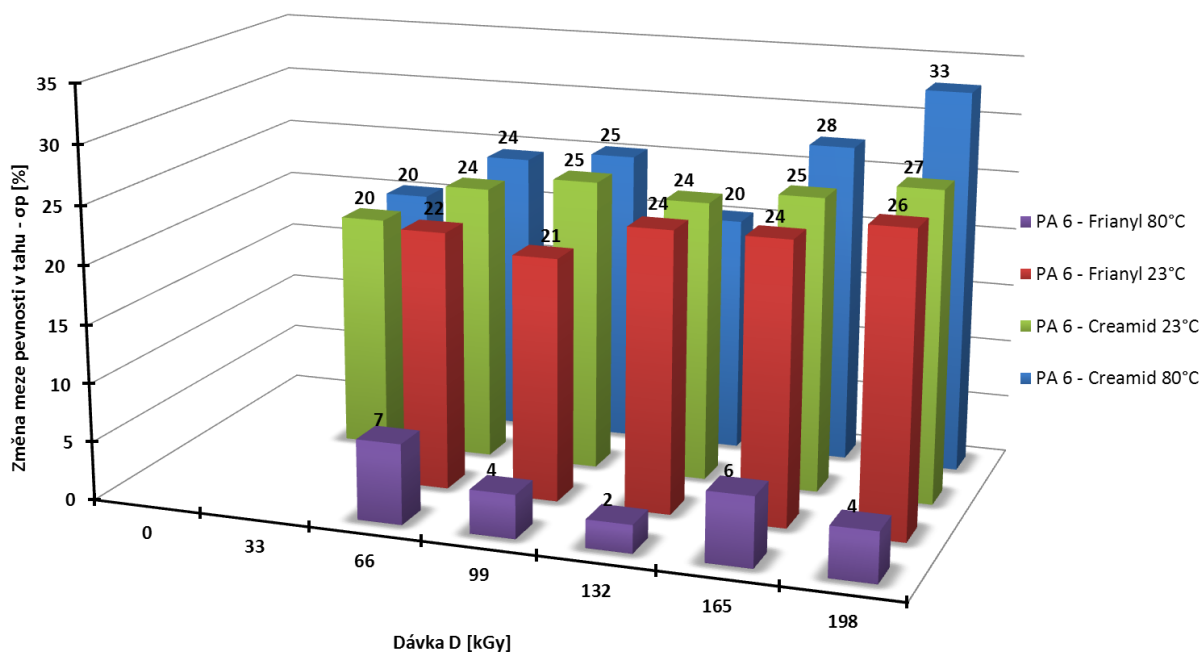
Z naměřených dat ze vzorků, které jsem použil, je možné stanovit, že pro všechny zkoumané materiály, lze jako vhodnou variantu pro ozařování pro aplikace za vyšších teplot použít dávky záření od hodnoty 99 kGy. Z provedených měření bylo možno i vizuálním srovnáním měřených vzorků po zkoušce TMA vypořádat, že vyšší dávky záření měly všeobecně na zkoumanou tepelnou odolnost lepší vliv. Vždy je ale nutno vše individuálně zohlednit, včetně vyšších nákladů za ozařování.

9 DISKUZE VÝSLEDKŮ

9.1 Tahové zkoušky - neplněné polyamidy 6

Z porovnání výsledků změn mezi pevností v tahu u zkoumaných neplněných polyamidů 6 za pokojové a zvýšené teploty, v závislosti na dávce záření a výrobci polymeru je možné konstatovat, že zvyšující se dávky záření mají na zkoumanou změnu meze pevnosti v tahu pouze nepatrný vliv (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 5 do 13 %), neboť další změny meze pevnosti v tahu, a to od nejnižší aplikované dávky záření 33 kGy (resp. 66 kGy), se pohybují jen v řádech procent.

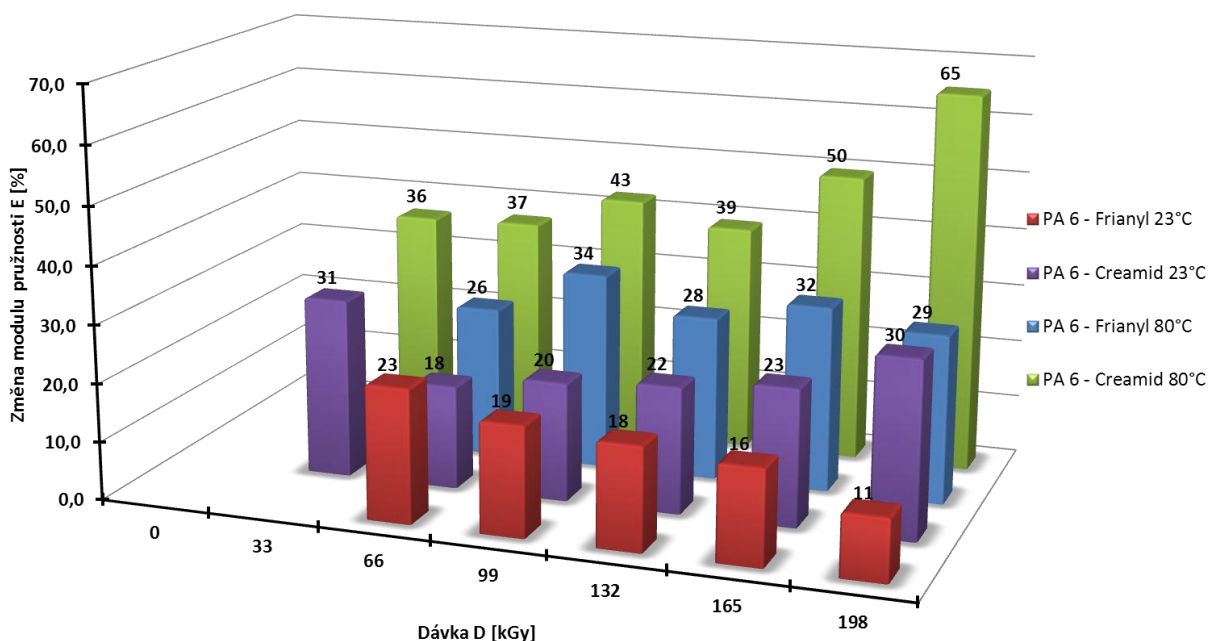
Nicméně s určitostí lze konstatovat, že největší rozdíl hodnot změn mezi pevností v tahu je patrný mezi neozařeným a ozařeným materiálem, a to již u nejnižší aplikované dávky záření, bez ohledu na to, o jaký typ polyamidu se jedná a od jakého je výrobce, což dokazuje pozitivní vliv ionizačního záření na změnu struktury zkoumaných materiálů (viz obr. 52).



Obr. 52. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.

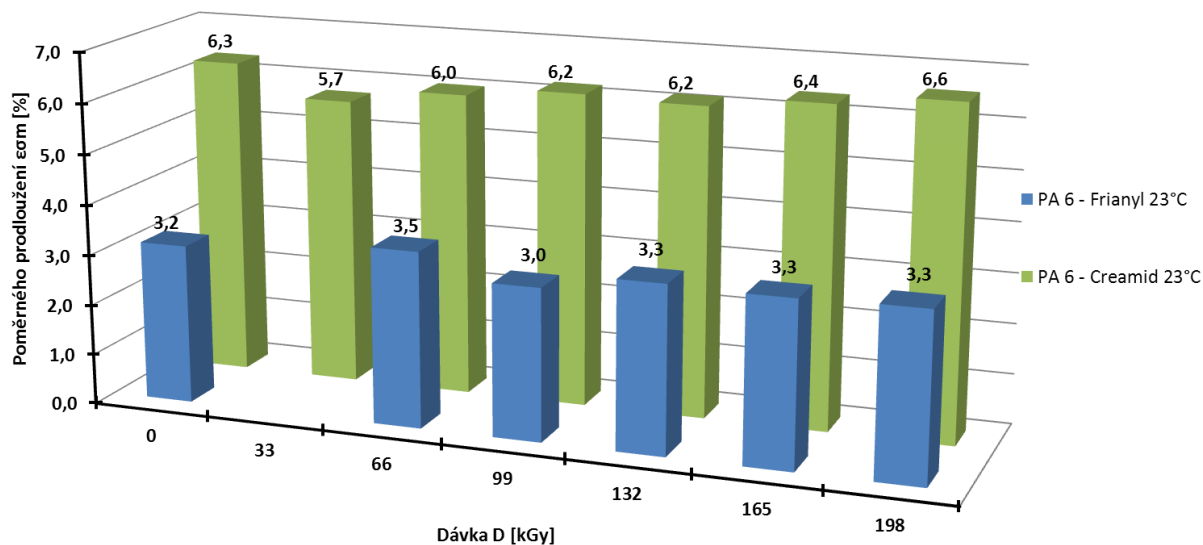
Podobnou tendenci v mechanickém chování lze vypočítat i z porovnání změn modulů pružnosti (viz obr. 53), kde se variační koeficient pohybuje v intervalu

od 8 do 13 %, respektive u jednoho materiálu dosahuje hodnoty 29 %. Tuto výjimku tvoří materiál PA 6 Creamid, který vykázal zlepšení u nejvyšší aplikované dávky záření 198 kGy, což může být způsobenou vyšší mírou modifikace a stabilizace daného polymeru výrobcem.



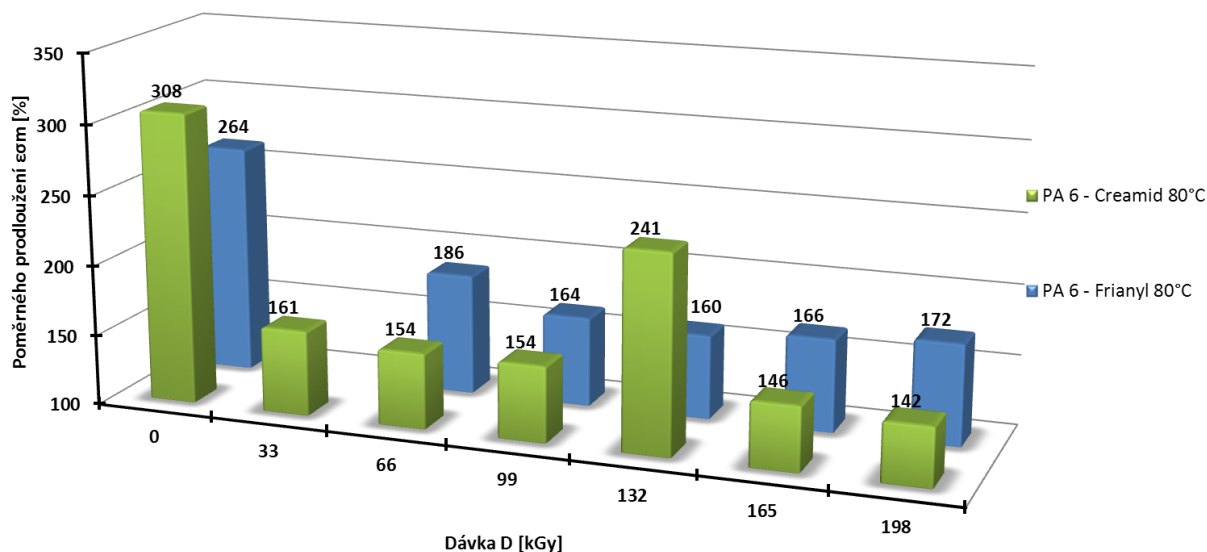
Obr. 53. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.

Z porovnání výsledků poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu neplněných polyamidů 6, v závislosti na dávce záření a v závislosti na výrobcu je možné vypočítat, že za pokojové teploty dochází pouze k minimálním změnám v řádu desetin procent (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 0,5 do 0,9 %) a vliv dávek záření se zde projevuje minimálně (viz obr. 54).



Obr. 54. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty pro neplněné PA 6.

S určitostí lze ale konstatovat, že za zvýšené teploty dochází u všech použitých materiálů k podstatnému rozdílu, a to mezi neozařeným a ozařeným materiálem, dle libovolného výrobce materiálu, a to již u nejnižší aplikované dávky záření, což dokazuje jednoznačný vliv ionizačního záření na strukturu zkoumaných materiálů (viz obr. 55). Další zvyšování dávek záření nemá na změnu poměrného prodloužení výraznější vliv.



Obr. 55. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za zvýšené teploty pro neplněné PA 6.

Největších hodnot zkoumaných změn dosáhl materiál PA 6 Creamid, a to jak za pokojové, tak zejména za zvýšené teploty, kde je vliv záření na zkoumané změny tahových vlastností výraznější, což může být způsobeno vyšší mírou stabilizace a modifikace daného polymeru.

9.2 Tahové zkoušky – neplněné polyamidy 6.6

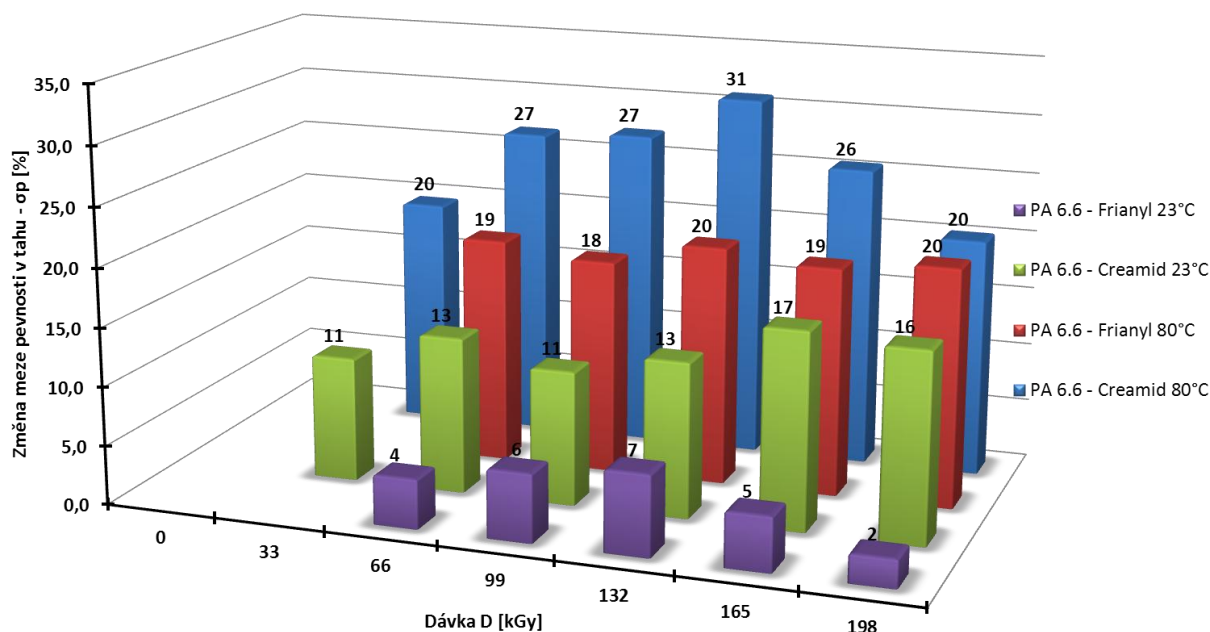
Z porovnání výsledků změn meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu neplněných polyamidů 6.6 v závislosti na dávce záření a v závislosti na daném výrobci je možné z naměřených dat při dané opakovatelnosti vypočítat, že materiály PA 6.6 vykazují vyšší závislost na dávce záření doporučenou výrobcem polymerů, tj. 99 kGy, než je tomu u neplněných polyamidů 6. Vzrůstající dávka záření mění meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu v jen řádu několika procent (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 2 do 11 %). S určitostí se dá ale opět určit, že jako největší se jeví rozdíl hodnot mezi neozařeným a ozařeným materiálem, a to bez ohledu na daného výrobce polymerů (viz obr. 56, 57).

Z porovnání výsledků poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu neplněných polyamidů 6.6 v závislosti na dávce záření a v závislosti na výrobci

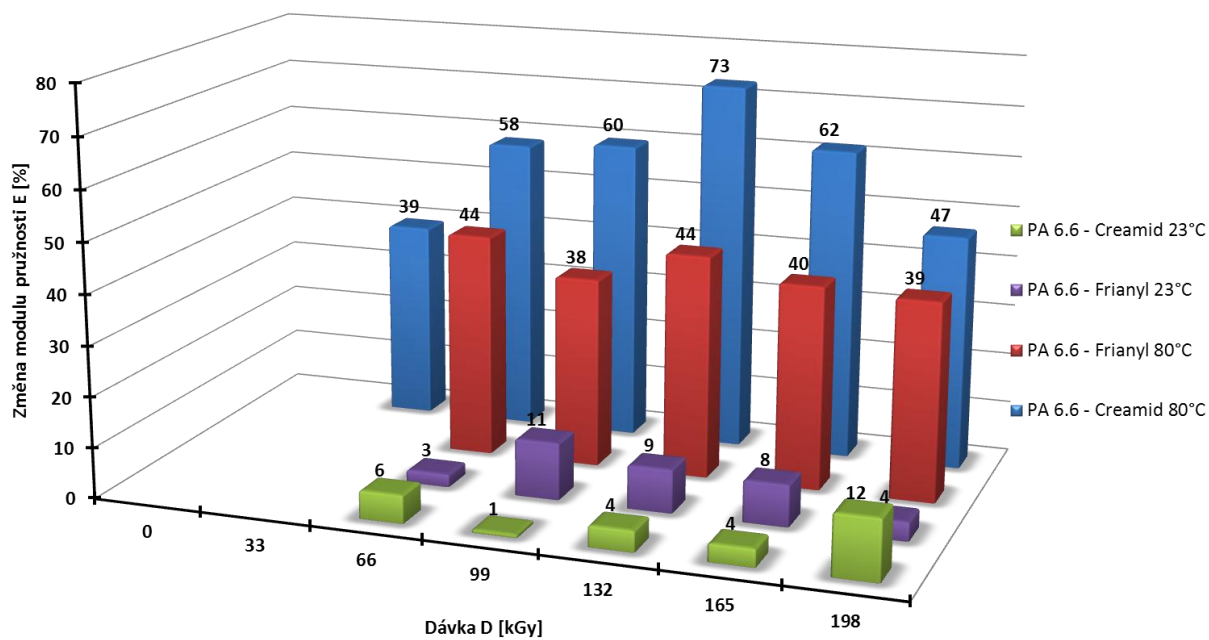
za pokojové teploty lze vysledovat, že u materiálu (PA 6.6 Frianyl) je vliv dávek záření na poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu minimální (viz obr. 58) a dochází ke změnám jen v řádu procent (hodnota variačního koeficientu je 0,4 %)

Naproti tomu u materiálu (PA 6.6 Creamid) se projevila vyšší závislost na dávkách záření (hodnota variačního koeficientu je 1,6 %), kdy zvyšující se dávky záření mají na poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu za pokojové teploty negativní vliv a hodnota poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu úměrně roste s rostoucí dávkou záření nad hodnotu materiálu neozařeného. Daný jev si nelze jednoznačně vysvětlit a může mít více příčin, jednou z nich může být např. jiná forma stabilizace daného materiálu (viz obr. 58).

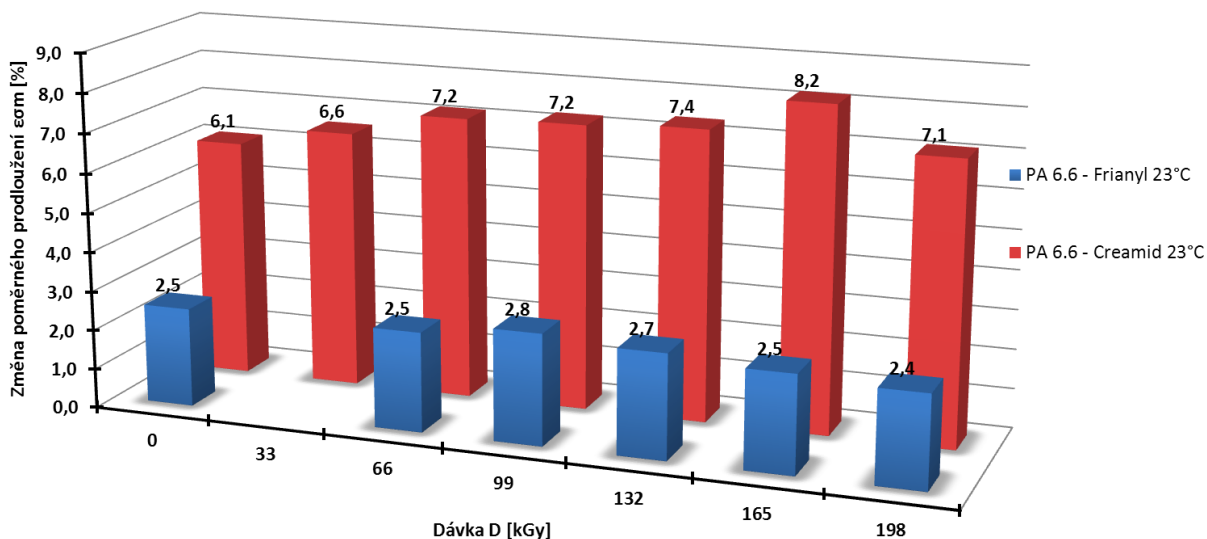
S určitostí je ale možné stejně jako u polyamidů 6 konstatovat, že za zvýšené teploty dochází u polyamidů 6,6 k podstatnému rozdílu a to mezi neozařeným a ozařeným materiálem, bez ohledu na výrobce materiálu, a to již u nejnižší aplikované dávky záření, což dokazuje jednoznačný vliv ionizačního záření na změnu struktury mimo jiné v podobě vzniklých příčných spojení makromolekulárních řetězců v amorfních oblastech zkoumaných materiálů. Další zvyšování dávek záření nemá na změnu poměrného prodloužení výraznější vliv (viz obr. 59) a změny poměrného prodloužení jsou jen v řádech procent (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 3 do 4 %)



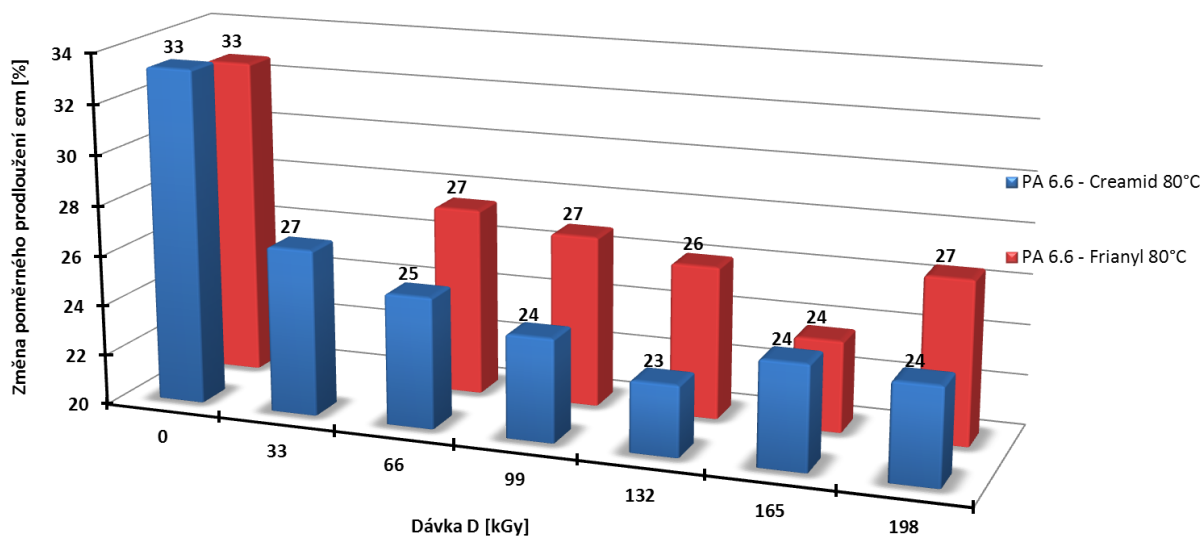
Obr. 56. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.6.



Obr. 57. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.6.



Obr. 58. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty pro plněné PA 6.6.



Obr. 59. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za zvýšené teploty pro plněné PA 6.6.

Z porovnaných materiálů vykázal, stejně jako u PA 6, nejlepší změny za vyšší teploty materiál PA 6.6 Creamid. Oproti tomu materiál Frianyl vykázal sice celkově horší zlepšení vlivem záření než materiál Creamid, ale potvrdil nižší závislost na zvyšujících se dávkách záření, tj. odpovídající stabilitu vůči rostoucím dávkám záření.

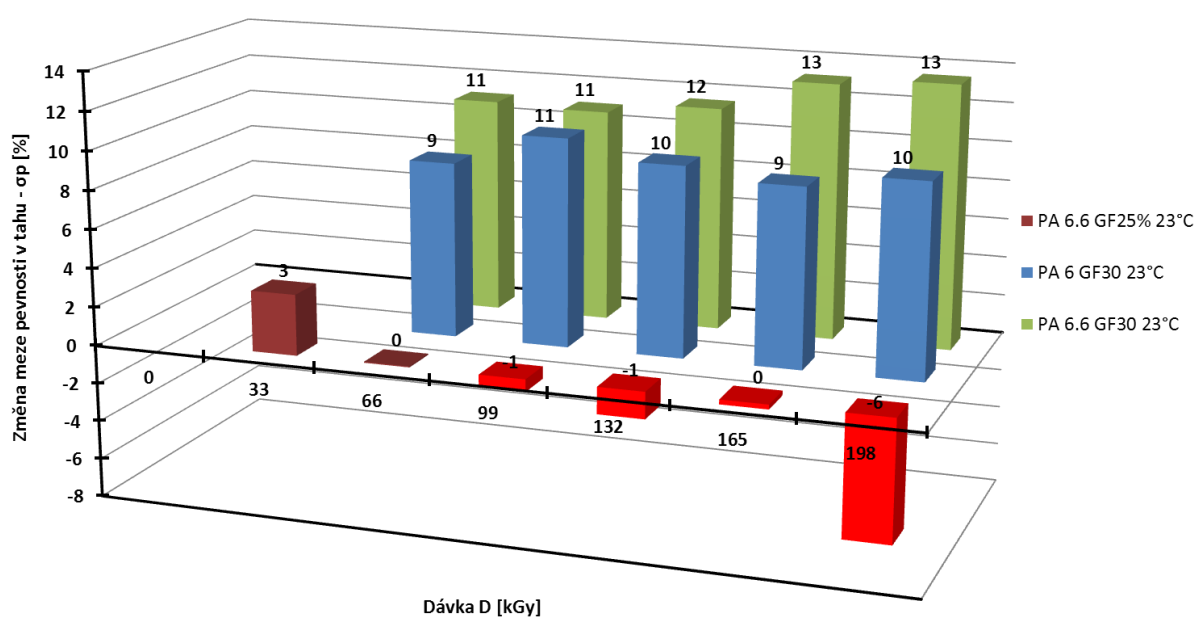
9.3 Tahové zkoušky – plněné polyamidy

Porovnáním změn tahových vlastností (meze pevnosti a modulu pružnosti v tahu a poměrného prodloužení) lze u plněných polyamidů z naměřených dat, při dané opakovatelnosti, vypořádat patrnější rozdíly mezi chováním za pokojové (23°C) a za zvýšené teploty (80°C).

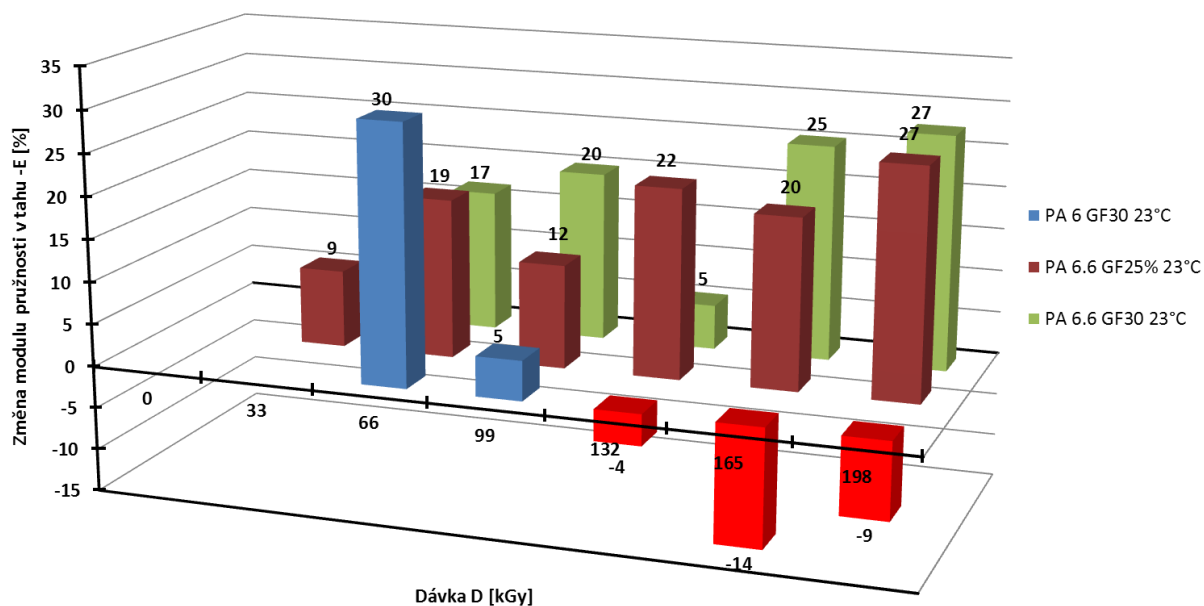
Za pokojové teploty se změny zkoumaných vlastností oproti neozářeným zkušebním tělesům projevily méně výrazně a u některých materiálů došlo dokonce se vzrůstající dávkou záření k jejich zhoršení, a to až pod hodnotu materiálů neozářených a to jak u meze pevnosti (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 2 do 9 %, viz obrázek 60), tak i u modulu pružnosti v tahu (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 18 do 44 %, viz obrázek 61). Z provedených měření je zřejmé, že vliv změny struktury síťováním a

přítomnost plniv (skelných vláken) vede se vzrůstajícími dávkami záření, zejména za pokojové teploty, k výraznějším projevům křehnutí, což potvrdily i výsledky zkoušek rázové houževnatosti.

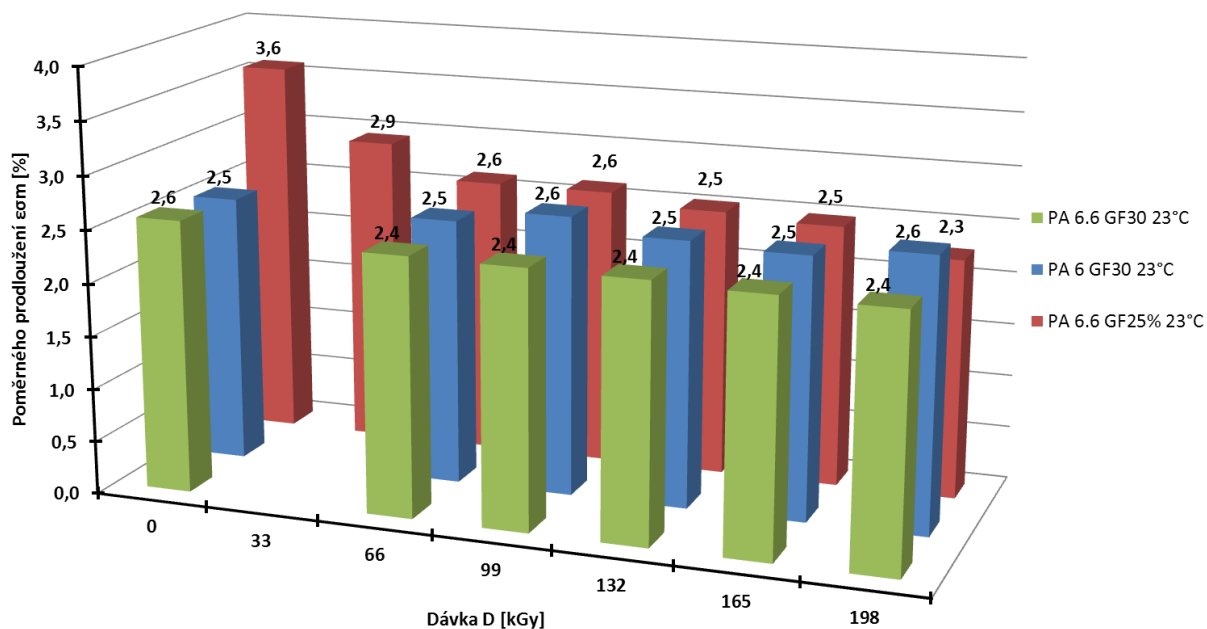
Z porovnání výsledků poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu plněných polyamidů za pokojové teploty v závislosti na dávce záření a v závislosti na výrobci materiálu je možné vysledovat podobné chování jako u předešlých měření (viz obr. 62), tj. za pokojové teploty dochází pouze k minimálním změnám v řádu desetin procent (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 0 do 0,6 %). Výjimku snad tvoří jen materiál PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken, což může být důsledkem odlišné formy stabilizace daného polymeru.



Obr. 60. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty



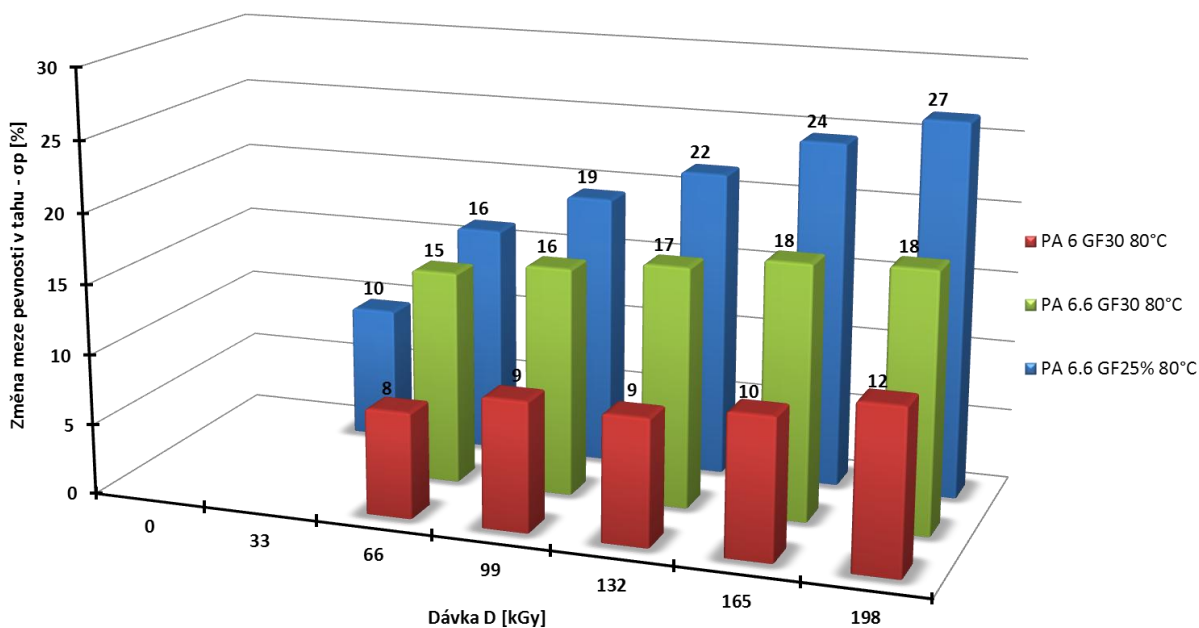
Obr. 61. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty



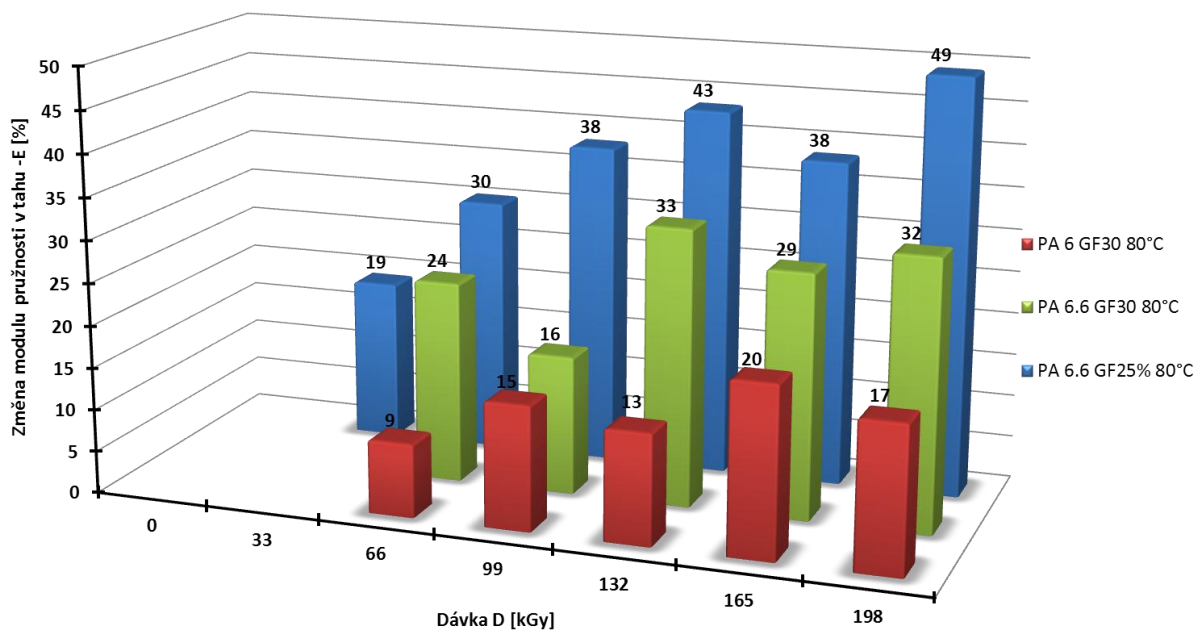
Obr. 62. Porovnání poměrného prodloužení v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty

Naopak za zvýšené teploty (80°C) dochází u zkoumaných materiálů k výraznějším rozdílům změn sledovaných mechanických vlastností, což potvrzuje teorii, že vliv ionizačního záření na změnu struktury ozařovaných materiálů je více patrný za zvýšených teplot, což lze vypožorovat u naměřených hodnoty u meze pevnosti (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 3 do 17 %, viz obrázek 63), tak i u modulu pružnosti v tahu (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 11 do 30 %, viz obrázek 64).

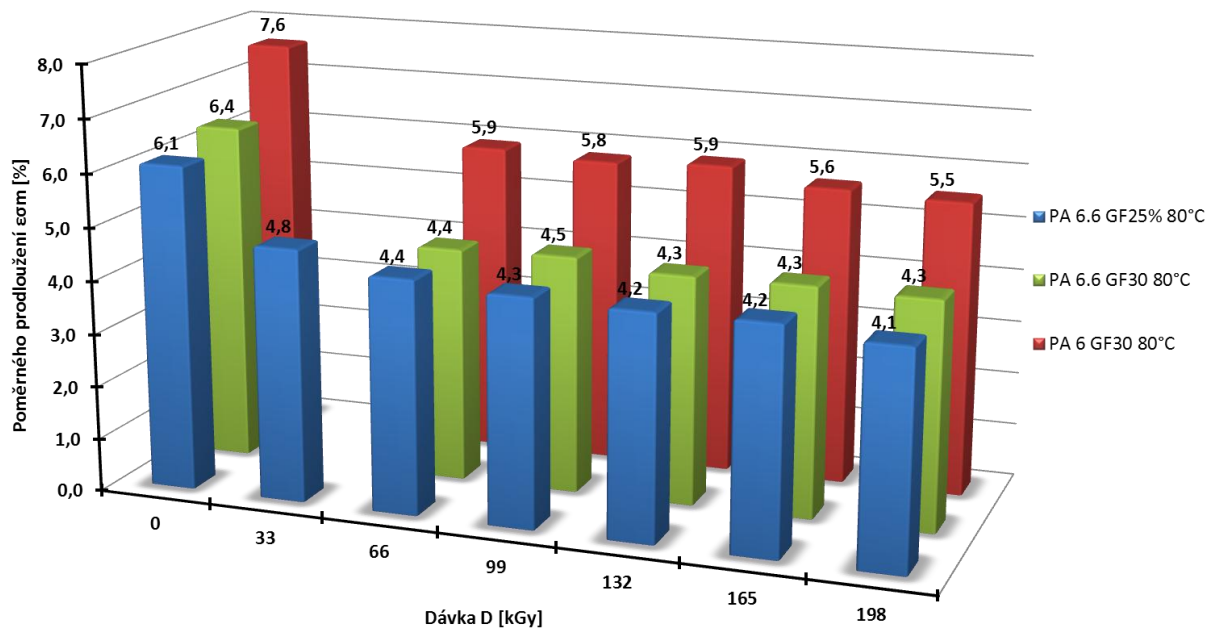
Stejně tak jako u polyamidů neplněných je možné i u polyamidů plněných s určitostí konstatovat, že u poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu za zvýšené teploty (80°C) dochází k výraznému rozdílu mezi neozařeným a ozařeným materiálem bez ohledu na výrobce materiálu, a to již u nejnižší aplikované dávky záření. Toto zjištění potvrzuje vliv ionizačního záření na změnu struktury v podobě vzniklých příčných spojení makromolekulárních řetězců v amorfních oblastech zkoumaných materiálů. Další zvyšování dávek záření má na změnu poměrného prodloužení pouze nepatrný vliv (viz obr. 65) a změny poměrného prodloužení jsou jen v řádech desetin procent (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 0,2 do 0,4 %).



Obr. 63. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty



Obr. 64. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty

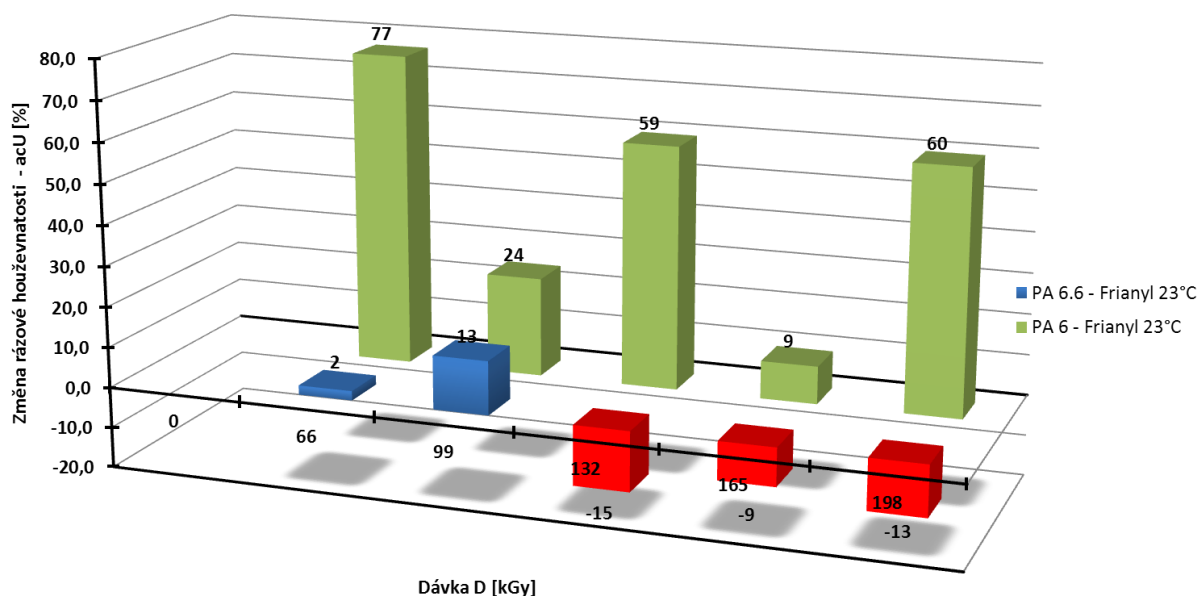


Obr. 65. Porovnání poměrného prodloužení v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty

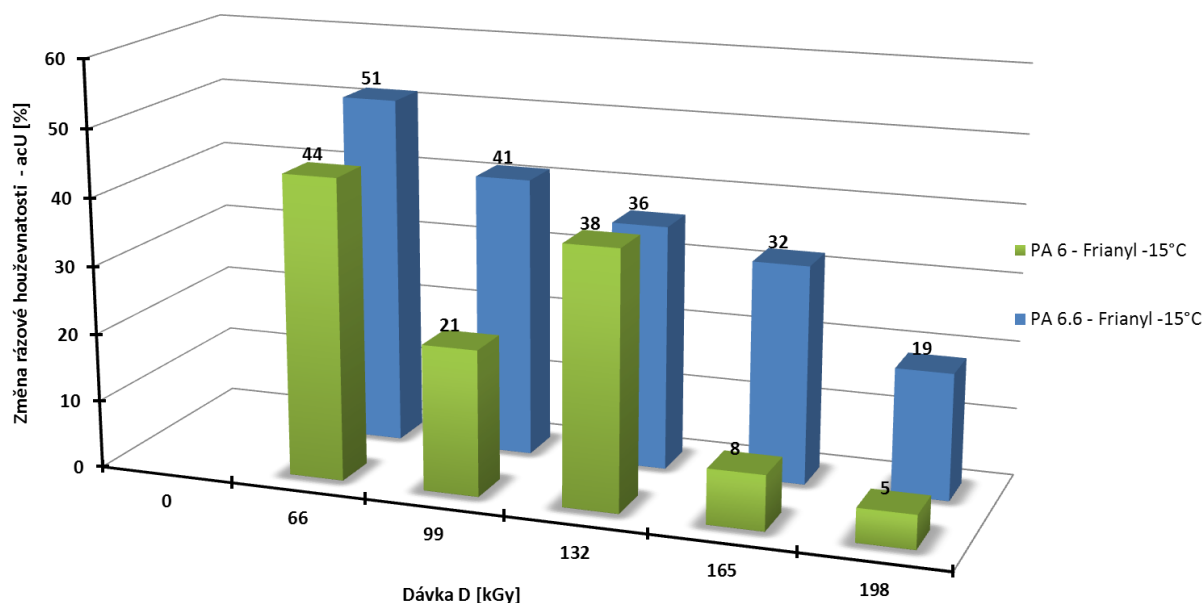
9.4 Rázové zkoušky – neplněné polyamidy

Z porovnání výsledků změn rázové houževnatosti neplněných polyamidů v závislosti na dávce záření a v závislosti na daném výrobci lze z naměřených dat při dané opakovatelnosti vypočítat, že za pokojové teploty (23°C) vykazují materiály PA 6 (variační koeficient 68 %) dle očekávání vyšší rázovou houževnatost než polyamidy PA 6.6 (variační koeficient 28 %), což je dáno povahou samotných polymerů (viz obr. 66).

Vliv dávek záření na rázové vlastnosti zkoumaných polyamidů je mnohem výraznější za snížené teploty (-15°C). Kdy nejvyšších změn dosáhly pozorované materiály u nižších aplikovaných dávek záření (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 32 do 39 %). Následný vliv zvyšujících se dávek záření je patrný na tendenčním poklesu rázové houževnatosti u obou polymerů, což potvrzuje fakt, že s rostoucími dávkami záření vrůstá křehkost ozařovaných polyamidů (viz obr. 67).



Obr. 66. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za pokojové teploty



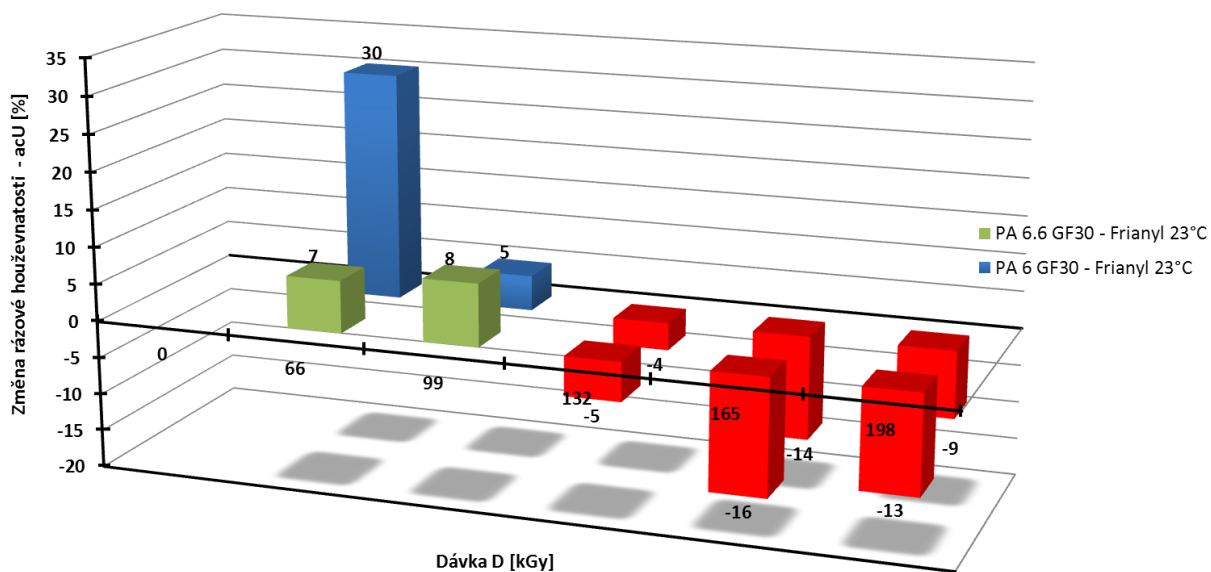
Obr. 67. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za snížené teploty

9.5 Rázové zkoušky – plněné polyamidy

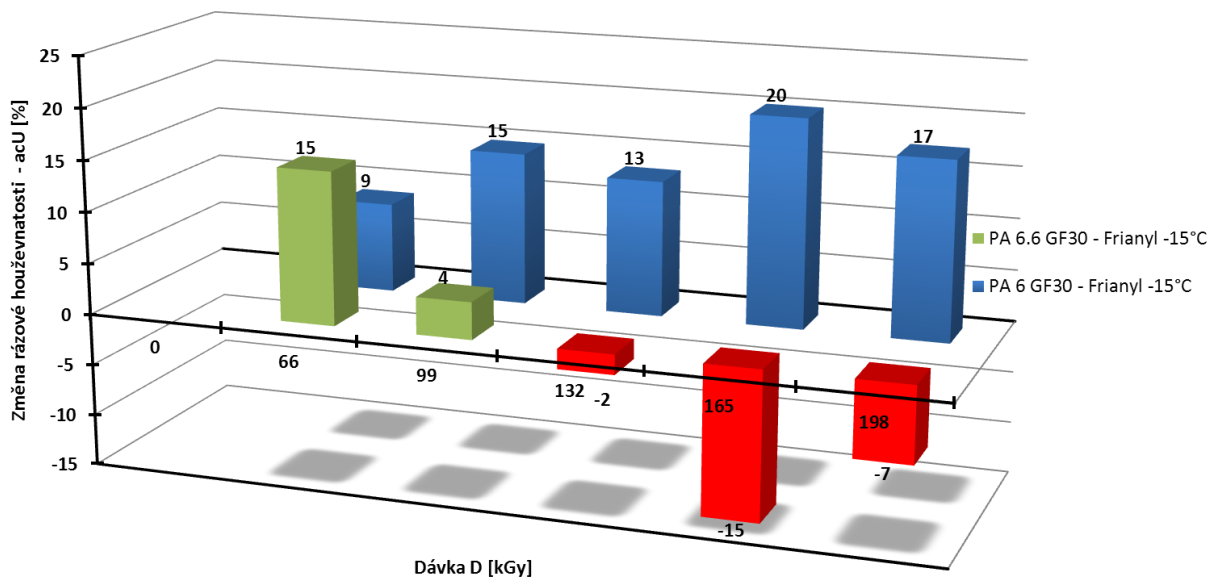
Porovnání výsledků změn rázové houževnatosti plněných polyamidů v závislosti na dávce záření a v závislosti na daném výrobcí polymeru, potvrdilo předešlá zjištění u neplněných polyamidů.

Podobně jako u tahových vlastností zvýraznila přítomnost plniv (skelných vláken) i u rázové zkoušky podobné trendové změny mechanického chování, tj. se vzrůstající dávkou záření klesla změna rázové houževnatosti až pod hodnoty neozářených zkušebních těles (viz obr. 68). Pozitivních změn rázových vlastností dosáhly zkoumané materiály převážně jen u nižších aplikovaných dávek záření (variační koeficient se pohybuje v intervalu od 24 do 44 %).

Za snížené teploty jsou projevy vyšších dávek záření na změny rázové houževnatosti méně patrné, a to zejména u materiálu PA 6 (variační koeficient 11%). U materiálu PA 6.6 je tendenční pokles rázové houževnatosti se vrůstající dávkou záření srovnatelný s výsledky za pokojové teploty, což ukazuje obrázek 69 (variační koeficient 30 %).



Obr. 68. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za pokojové teploty

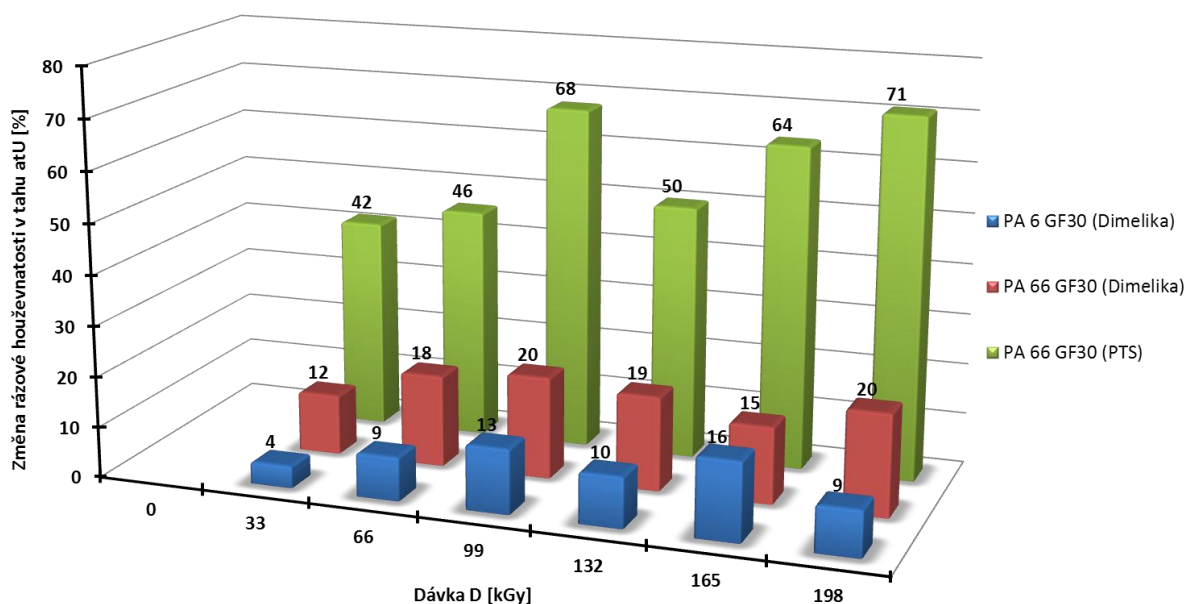


Obr. 69. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za snížené teploty

9.6 Rázové zkoušky v tahu

Z porovnání výsledků změn rázové houževnatosti v tahu plněných polyamidů v závislosti na dávce záření a v závislosti na daném výrobci lze z naměřených dat při dané opakovatelnosti vypočítat, že změny rázové houževnatosti v tahu jsou významnější do doporučené dávky záření 99 kGy.

Zvyšující se dávky záření nad hodnotu 99 kGy jsou méně významné a rázová houževnatost v tahu se mění jen v řádu několika procent. Variační koeficient se pohybuje v intervalu od 8 do 12 %, respektive u jednoho materiálu dosahuje hodnoty až 29 %. Tuto výjimku tvoří materiál Creamid PA 6.6 GF30 (PTS), který vykázal celkově výraznější zlepšení a změna rázové houževnatosti v tahu rostla se vzrůstající dávkou záření až do hodnoty 198 kGy. Danou odlišnost si nelze jednoznačně vysvětlit. Příčinou může být odlišná forma stabilizace daného polymeru (viz obr. 70).



Obr. 70. Porovnání změn rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty

9.7 Tepelná odolnost

Z naměřených dat termomechanické analýzy (TMA) polyamidů 6 a 6.6 je možné klasifikovat, že neozářené materiály byly tepelně stabilní pouze do teploty tání. Další zvyšování teploty vedlo k roztavení zkoumaných neozářených

materiálů a k penetraci měřicí sondy materiály. Rozdíl mezi PA 6 a PA 6.6 se projevil pouze v jejich přirozeném rozdílu teplot tání daného materiálu.

Provedená analýza však zcela jasně prokázala zásadní vliv ionizačního záření na tepelnou odolnost zkoumaných polyamidů. Vliv záření se projevil už u nejnižší aplikované dávky záření 33 kGy, kdy změny ve struktuře polymerů, v podobě vzniklé prostorové sítě, způsobily u obou zkoumaných materiálů zvýšení tepelné odolnosti nad teplotu tání neozářených zkušebních vzorků. Zkoumané materiály nevykazovaly dále plastické chování, a to až do teploty měření 340 °C.

Teploty nad 340 °C vedly k pyrolytické termo-oxidativní degradaci všech zkušebních vzorků, kde navíc u plněných materiálů došlo k jejich napěnění.

Tepelná odolnost všech zkoumaných materiálů se po působení ionizačního záření posunula vysoko nad teplotu tání neozářených polymerů. Z výsledků měření je možné tedy konstatovat, že modifikace polyamidů radiačním síťováním výrazně rozšiřuje aplikační potenciál těchto materiálů do oblastí krátkodobých vysokých provozních teplot, které spíše přísluší vysoce odolným materiálům, což radiačně zesítěným polyamidům přináší výraznou přidanou hodnotu a snižuje celkové náklady na dané výrobky.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo popsat vliv dávek ionizačního beta záření na změnu tahových a rázových vlastností zkoumaných polyamidů za různých teplot. Měření byla provedena s opakovatelností minimálně 10 a vyšší. Byla též provedena kontrola na vznik hrubých chyb včetně testu normalit. Veškeré prezentované závěry jsou určeny na základě výběrových souborů o četnostech daných opakovatelností.

Z grafického porovnání změn všech zkoumaných vlastností *ozářených* a *neozářených* zkušebních těles (meze pevnosti, modulu pružnosti a poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu, rázové houževnatosti a rázové houževnatosti v tahu a tepelné odolnosti) je možné konstatovat, že získané výsledky měření potvrdily vliv ionizačního záření na výše uvedené vlastnosti (v řádech desítek procent) a ukázaly významné rozdíly změn pozorovaných vlastností.

Poněkud jiná situace nastává při porovnání naměřených změn tahových a rázových vlastností jen *samotných ozářených* zkušebních těles. Provedeme-li setřídění zkoumaných *tahových vlastností* z daných výběrových souborů, zjišťujeme, že zvyšující se dávky záření (v intervalu 33-198 kGy) mají na poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu za pokojové teploty nejmenší vliv (řádově v desetinách procent). Vyšší hodnotu variačního rozpětí vykazuje poměrné prodloužení při mezi pevnosti za zvýšené teploty a mez pevnosti v tahu (řádově v procentech). Ještě vyšších hodnot dosáhnul modul pružnosti v tahu, kde variační rozpětí bylo řádově v desítkách procent.

Nejvyšší hodnotu vlivu dávek záření vykazují změny *rázových vlastností*, u kterých variační rozpětí dosahuje až 40 %. Zkoumané materiály vykazují zlepšení pouze při nižších dávkách záření (33-66 kGy), přičemž vyšší dávky záření vedou u většiny zkoumaných materiálů k výraznému zhoršení rázových vlastností, a to až pod hodnoty materiálů neozářených.

Vliv plniv (skelných vláken) je pozorovatelný ve všech zkoumaných vlastnostech. Z naměřených výsledků je patrné, že přítomnost skelných vláken zvýrazňuje vliv dávek ionizačního beta záření na zkoumané vlastnosti.

Výsledky *termomechanických analýz* potvrdily zásadní vliv dávek ionizačního záření na tepelnou odolnost zkoumaných polyamidů. Ukázaly, že tato modifikace rozšiřuje aplikační potenciál výrobků z polyamidů v oblastech s krátkodobým zvýšením provozních teplot, a to až do hodnot, které přísluší vysoce odolným termoplastům, což radiačně zesíťným polyamidům přináší výraznou přidanou hodnotu a snižuje celkové náklady na dané výrobky.

Konečné výsledky měření mohou být ovlivněny celou řadou možných faktorů. I přes tento fakt je možné konstatovat, že možnost modifikace polyamidů dávkami ionizačního záření je reálná a lze jí ovlivnit výsledné vlastnosti ozařovaných materiálů. Výslednou dávku záření je však vždy nutné individuálně posoudit s ohledem na požadované konečné vlastnosti výrobku tak, aby přidaná hodnota radiační modifikace byla co nejvyšší.

Naměřené výsledky vytvářejí základ pro detailnější studium dané problematiky a pro efektivnější způsob radiační modifikace požadovaných vlastností polyamidových výrobků v praxi. Nalezení hlubších korelačních závislostí bude vyžadovat mnohem vyšší stupeň opakovatelnosti při měřeních, což bude však podstatně finančně i časově náročnější.

PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Přínos pro průmyslovou praxi – konstruktéři, vývojáři, zpracovatelé plastových výlisků

- Dostupnost technických podkladů - přehled změn vybraných mechanických vlastností na trhu komerčně dostupných konstrukčních polyamidů v závislosti na absorbované dávce záření
- Ekonomický přínos pro danou aplikaci – možnost náhrady vysoce odolných polymerů konstrukčními radiačně síťovatelnými polyamidy
- Zkrácení času a ušetření nákladů na vývojovou fázi výrobku
- Rozšíření aplikací zesíťovaných polymerů v různých oblastech průmyslu, kde jsou konstrukční plasty využívány nejvíce (automobilový, elektrotechnický, spotřební průmysl, a jiné.)

Přínos pro praxi industriálního ozařování

- Zefektivnění fáze vzorkování (zkrácení času a ušetření nákladů) na ozařování výrobků – rychlejší stanovení odpovídající dávky záření dle požadavků zákazníka
- Zefektivnění procesu ozařování – bližším pochopením vlivu různých dávek záření na mechanické a teplotní vlastnosti ozařovaných polyamidů

Přínos pro vědu

- Podklady pro další systematický výzkum vlivu elektronového beta záření na změnu morfologie, struktury a vlastností radiačně zesíťovaných polyamidů

LITERATURA

- [1] CLOUGH, R.L.; SHALABY, S.W.: *Radiation Effects on Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC, 1991, ISBN 0-8412-2165-0
- [2] WOODS, R. J., PIKAEV A. K.: *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, A Wiley-Interscience publication, New York, 1994, ISBN 0-471-54452-3.
- [3] MLEZIVA, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha, 1993, ISBN 80-901570-4-1.
- [4] EHRESTEIN, G.W.; SCHMACHTENBERG, E.; BROCKA, Z.: *Strahlenvernetzte Kunststoffe –Verarbeitung, Eigenschaften, Anwendungen*, Springer VDI Verlag , Düsseldorf, 2006, ISBN 3-935065-30-2.
- [5] MEISSNER, B.; ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1.vyd. Praha: SNTL, 1987. ISBN 04-634-87
- [6] SCHATZ, M.; VONDRÁČEK, P.: *Zkoušení polymerů*. II vyd.VŠCHT Praha, 1988.
- [7] DUCHÁČEK V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [8] PROKOPOVÁ I.: *Makromolekulární chemie*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2007. ISBN 978-80-7080-662-3
- [9] DOLE M.: *The Radiation Chemistry of Macromolecules I*. ACADEMIC PRESS, New York, London, 1972, ISBN 0-12-219801-8.
- [10] DOLE M.: *The Radiation Chemistry of Macromolecules II*. ACADEMIC PRESS, New York, London, 1973, ISBN 0-12-219802-8.

- [11] ZYBALL, A.: *Strahlungsenergie zur Modification von Kunststoffen – Industrielle Anwendungen der Bestrahlungstechnik*, In: Strahlenvernetzte Kunststoffe , Springer VDI Verlag, Dusseldorf, 2006, ISBN 3-935065-30-2
- [12] DROBNÝ, J.G.: *Radiation Technology for Polymers*, Boca Raton: CRC Press, 2003, , ISBN 1-58716-108-7.
- [13] SVOBODA, J. a kol.: *Organická chemie I.*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. ISBN 80-7080-561-7
- [14] HEGER, A.: *Technologie der Strahlenchemie von Polymeren*. Carl Hanser Verlag München, Wien, 1990, ISBN 3-446-15630-5.
- [15] SCHNABEL, W.: *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*, Hanser International, München, 1981, ISBN 3-446-13264-3.
- [16] BGS – Beta Gama Service. [online]. Dostupný z WWW: <<http://bgs.eu>>
- [17] PTS - Plastic Technology Service [online]. 2009 [cit. 2009-12-22]. Dostupný z WWW: <<http://www.pts-marketing.de/>>
- [18] BROCKA, Z.: *Werkstoff- und Einsatzpotential strahlenvernetzter Thermoplaste*, Lehrstuhl für Kunststofftechnik (LKT), Nürnberg, 2008.
- [19] SCHILLER, S., HEISIG, U., PANZER, S.: *Electron beam technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982, ISBN 0-471-06056-9.
- [20] REICHMANIS, E., O'DONNELL, J.H.: *The Effect of Radiation on High-Technology Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, ISBN 0-8412-1558-8.
- [21] MAKHLIS, F.A.: *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, Halsted Press Book, New York, Jerusalem, 1975, ISBN 0-470-56537-3.

- [22] Nippon Kasei Chemical Company Limited [online]. 2011 Dostupný z http://www.nkchemical.co.jp/ver_03/english/product_e/taic_e.html
- [23] METTEN, M.: *Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden und die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronenbestrahlung*, Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt, 2002.
- [24] *Cross-Linked Polymers - Chemistry, Properties and Applications*, American Chemical Society, Washington, DC, 1988, ISBN 0-8412-1471-9.
- [25] W. FENG, F.M. HU, L.H.YUAN, Y.ZHOU, Y.Y.ZHOU.: *Radiation crosslinking of polyamide 610*, Radiation Physics and Chemistry, Volume 63 Numbers 3-6, s.493, Pergamon, March 2002, ISSN 0969-806X.
- [26] TABATA, Y., ITO, Y., TAGAWA, S.: *eds. CRC Handbook of Radiation Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- [27] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-58920-72-7.
- [28] STOKLASA, K.: *Makromolekulární chemie I.*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Fakulta technilogická, Zlín 2005.
- [29] MAKUUCHI, K., CHENG, S.: *Radiation Processing of Polymer Materials and its Industrial Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012, ISBN 978-0-470-58769-0.
- [30] MOTL, A.: *Úvod do radiační chemie*, skriptum, 2. vydání, vydavatelství ČVUT, Praha, 2004
- [31] GRIGG, M.N.: *Thermo-oxidative Degradation of Polyamide 6*, Thesis of Degree of Doctor Philosophy, Queensland University of Technology. Queensland, 2006

- [32] SPERLING, L.H.: *Introduction to Physical Polymer Science 4th Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2006, ISBN 13 978-0-471-70606-9.
- [33] LYONS, B.J.: *Radiation crosslinking of fluoropolymers – A review*, Radiation Physics and Chemistry, 45, 159-174, 1995.
- [34] NIELSEN, L.E.: *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhold, New York, 1962, Table 2.2.
- [35] ZHANG, L., QI, Y., YU, L., LI, S., CHEN, D.: *Radiation Effects on Crystalline Polymers -I, Crystallinity Dependence of Chemical Reaction in Irradiated Polyamide-1010*, Radiation Physics and Chemistry, 36, 743-746, 2001.
- [36] SINGH, A., SILVERMAN, J.: *Radiation Processing of Polymers*. Carl Hanser Verlag München, Wien, New York, Barcelona, 1992, ISBN 3-446-15784-0.
- [37] ALLEN, N. S., HARRISON, M. J., FOLLOWS, G.W., MATTHEWS, V.: *Polymers Degradation and Stability* 19, 1987. ISSN 0141-3910
- [38] SALMON, W. A., LOAN, L. D.: *Radiation crosslinking of poly(vinyl chloride)*. Journal of Applied Polymer Science, 16, 671-682, 1972.
- [39] REXER, E., WUCKEL, L.: *Chemische Veränderungen von Stoffen durch energiereiche Strahlung*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1965.
- [40] LEE, D., W.: *Permanent vernetzt – Elektronenstrahl-Vernetzung von PA und PBT*, KU Kunststoffe 91, Carl Hanser Verlag, München, str.78-80, 2001.
- [41] DEELEY, C. W., WOODWARD, A. E., SAUER, J.A.: *Effect of irradiation on dynamic mechanical properties of 6-6 nylon*, Journal of Applied Physics 28, str.1124-1130, 1957.

- [42] CLOUGH, R. L.: *High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 185, 8-33, 2001.
- [43] GEHRING, J., ZYBALL, A.: *Radiation crosslinking of polymers – status, current issues, trends and challenge*, Radiation Physics and Chemistry, 46, 931-936, 1995.
- [44] FERRA, W. P., LEONARDO, G. A. S.: *Ionizing radiation effect studies on polyamide 6.6 properties*, Radiation Physics and Chemistry, 71, 267-269, 2004.
- [45] KAINDL, K., GRAUL, E. H.: *Strahlenchemie*, Dr. Alfred Hüttig Verlag, Heidelberg, 1967.
- [46] PINTO, C., ANDRADE e SILVA, L. G.: *Study of ionizing radiation on the properties of polyamide 6 with fiberglass reinforcement*, Radiation Physics and Chemistry, 76, 1708-1710, 2007.
- [47] PRAMANIK, N. K., HALDAR, R. S., BHARDWAJ, Y. K., SABHARWAL, S., NIYOGI, U. K., KHANDAL, R. K.: *Radiation processing of Nylon-6 by e-beam for improved properties and performance*, Radiation Physics and Chemistry, 78, 199-205, 2009.
- [48] BURRILLO, G., ADEM, E., MUÑOZ, E., VÁSQUEZ, M.: *Electron beam irradiated polyamide-6 at different temperature*, Radiation Physics and Chemistry, 84, 140-144, 2013.
- [49] FEULNER, R., BROCKA, Z., SEEFRIED, A., KOBES, M. O., HÜLDER, G., OSSWALD, T. A.: *The effects of e-beam irradiation induced cross-linking on the friction and wear of polyamide 66 in sliding contact*, Wear 268, 905-9010, 2010.
- [50] DADBIN, S., FROUNCHI, M., GOUDARZI, D.: *Electron beam induced crosslinking of nylon 6 with and without the presence of TAC*, Polymers Degradation and Stability 89, 436-441, 2005.

- [51] PORUBSKÁ, M., SZÖLLÖS, O., KÓŇOVÁ, A., JANIGOVÁ, I., JAŠKOVÁ, M., JOMOVÁ, K., CHODÁK, I.: *FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams*, *Polymers Degradation and Stability* 97, 523-531, 2012.
- [52] MEHNERT, R.: *Electron beams in research and technology*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 105, 348-358, 1995.
- [53] TIMUS, D. M., CINCU, C., BRADLEY, D. A., CRACIUM, G., MATEESCU, E.: *Modification of some properties of polyamide-6 by electron beam induced grafting*, *Applied Radiation and Isotopes* 53, 937-944, 2000.
- [54] BHATTACHARYA, A.: *Radiation and industrial polymers*. *Progress in Polymer Science*, 371-401, 2000.
- [55] CHMIELEWSKI, A. G., HAJI-SAEID, M., AHMED, S.: *Progress in radiation processing of polymers*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 236, 44-54, 2005.
- [56] KARSTENS, T., ROSSBACH, V.: *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and 6,6. Kinetics of the formation and inhibition of UV/VIS-active chromophores*, *Die Makromolekulare Chemie* 190, Issue 12, 1989
- [57] CLELAND, M. R.: *Industrial applications of electron accelerators*, *Ion Beam Applications*, Edgewood, NY 11717, USA.
- [58] CHARLESBY, A.: *Use of High Energy Radiation for Crosslinking and Degradation*, *Radiation Physics and Chemistry*, 9, Issue 1-3, 17-29, 1977.
- [59] BRADLEY, R.: *The Radiation Chemistry Handbook*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1984, ISBN 0-8247-7217-2.
- [60] CLOUGH, R.L.; SHALABY, S.W.: *Irradiation of polymers: fundamental and technological applications ACS symposium series no.*

620, American Chemical Society, Washington DC, 1996, ISBN 0-8412-3377-2.

- [61] SUN, J. Z.: *The Effect of Chain flexibility and Chain Mobility on Radiation Crosslinking of Polymers*, Radiation Physics and Chemistry, 60, Issue 4-5, 445-451, 2001.
- [62] LYONS, B. J., Glover Jr. L. C.: *Radiolytic crosslinking and chain scission in aliphatic and alkyl-aromatic polyamides. Part I*, Radiation Physics and Chemistry, 35, Issue 1-3, 139-147, 1990.
- [63] LYONS, B. J., Glover Jr. L. C.: *Radiolytic crosslinking and chain scission in aliphatic and alkyl-aromatic polyamides. Part II*, Radiation Physics and Chemistry, 37, Issue 1-3, 93-102, 1991.
- [64] BHATEJA, S. K., DUERST, R. W., MARTENS, J. A., ANDREWS, E. H.: *Radiation induced enhancement of crystallinity in polymers*, Polymer Reviews, 35, 581-659, 1995.
- [65] LENFELD, P.: *Zpracování plastů: plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti*. Katedra strojírenské technologie, FS, TU v Liberec, 2004
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [66] ČSN EN ISO 527-1:2012.: *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2012.
- [67] ČSN EN ISO 527-2:2012.: *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2012.
- [68] ČSN EN ISO 179-1:2010.: *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2010.

- [69] ČSN EN ISO 179-2.: *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti Charpy - Část 2: Instrumentovaná rázová zkouška*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha, 2000.
- [70] ČSN EN ISO 31-10.: *Veličiny a jednotky část 10: Jaderné reakce a ionizující záření*. Český normalizační institut, Praha, 1996.
- [71] ČSN EN 579. *Plastové potrubní systémy - trubky ze síťovaného polyethylénu (PE-X) - stanovení stupně zesíťování extrakční metodou*. Český normalizační institut, Praha, 1996.
- [72] ISO 11359-1:1999-10.: *Plastics - Thermomechanical analysis (TMA): Part 1: General principles*, 1999.
- [73] ISO 11359-2:1999-10.: *Plastics - Thermomechanical analysis (TMA): Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature*, 1999.
- [74] ISO 11359-3:1999-10.: *Plastics - Thermomechanical analysis (TMA): Part 3: Determination of penetration temperature*, 1999.
- [75] ČSN EN ISO 8256.: *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti v tahu*. Český normalizační institut, Praha, 2005.
- [76] CHARLESBY, A.: *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon, London, 1960
- [77] CHAPIRO, A.: *Radiation Chemistry of Polymeric System*, Interscience, New York, 1962
- [78] LAWTON, E., BALWIT, J., BUECHE, A.: *Properties of irradiated polyethylene-Effect of initial molecular weight*, Industrial and Engineering Chemistry, 46, 1703-1709, 1954
- [79] IVANOV, V.: *Radiation Chemistry of Polymers*, VSP, Utrecht, 1992
- [80] *Radiation Physic and Chemistry*, ELSEVIER, ISSN: 0969-806X

- [81] *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, ELSEVIER, ISSN: 0168-583X
- [82] *Journal of Radiation Research and Radiation Procesing*, ISSN: 1000-3436

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Danek, M., Stanek, M., Manas, D., Valek, M.: Vliv ozařování na vlastnosti plastů In: 5th ITC – Tools 2006, ITC - V. Mezinárodní nástrojářská konference 2006. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 5-6. September 2006. Zlín, Czech Republic, 2006.

Manas, D. – Manas, M. – Stanek, M. – **Danek, M.**: Improvement of Plastic Properties. In: Archives of Materials Science and Engineering, Volume 32, Issue 2, August 2008, p. 69 - 76, International OCSCO World Press, Gliwice, Poland, ISSN 1897-2764

Danek, M.: Využití radiačního síťování pro zlepšení vlastností plastových výrobků In: PLASTKO 2008, 23-24. February 2008. Zlín, Czech Republic, 2008, ISBN 978-80-7318-909-9.

Danek, M., Holik, Z. Manas, M., Adámek, R.: Modifikace vlastností polyamidů ozařováním „Vliv dávky ozáření (Dosis) na mechanické vlastnosti“ In: PLASTKO 2009, 3-4. February 2009. Zlín, Czech Republic, 2009.

Holik, Z., Manas, M., **Danek, M.**, Macourek J.: Modification of Mechanical and Termomechanical Properties of Polyethylen by Irradiation Crosslinking: „MITECH 2009“, 25 – 26 June 2009, Prague, Czech Republic

Holik, Z., Manas, M., **Danek, M.**, Macourek, J.: Improvement of mechanical and termomechanical properties of polyethylene by irradiation crosslinking. Chem. Listy 103, s 1 - s 148 (2009), ISSN 0009-2770.

Manas, M., Stanek, M., Manas, D., **Danek, M.**, Holik, Z.: Modification of polyamides properties by irradiation. *Chem. Listy 103*, s1-s148 (2009), ISSN 0009-2770.

Holik, Z., **Danek, M.**, Abraham, J.: Vliv množství síťovacího činidla na vlastnosti ozářeného polyamidu. In: PLASTKO 2010, 13-14. April 2010. Zlín, Czech Republic, 2010, ISBN 978-80-7318-909-9.

Holik, Z., Kyas, K., Krumal, M., Cerny, J. & **Danek, M.** (2010): Improvement of Polypropylene Properties, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, 20-23rd October 2010, Zadar, Croatia, ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901509-73-5, Katalinic, B. (Ed.), pp. 1191-1192, Published by DAAAM International Vienna, Vienna.

Holik, Z., **Danek, M.**, Abraham, J.: In Effect of the Cross-linking Agent on Properties of Polyamide Irradiated by Beta Radiation: 1th International Students Conference Young Technologists Day 2010. 17th – 19th June 2010 Prešov, Slovakia, Technical University of Košice, 2010, p. 161–166. ISBN 978-80-553-0439-7.

Holik, Z., Manas, M., **Danek, M.**, Lamborova, R., Cerny, J., Kyas, K., Krupal, M., Malachova, M.: Effect of irradiation cross-linking on mechanical properties of selected types of polymer. *Chem. Listy 105*, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

Lamborova, R., **Danek, M.**, Holik, Z.: Possible method of recyclation of selected types of crosslinked polymers. *Chem. Listy 105*, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

Manas, M., Stanek, M., Manas, D., Sanda, S., Holik, Z., **Danek, M.**: Temperature stability of irradiated polymers. *Chem. Listy 105*, s233-s416 (2011), ISSN 0009-2770.

Holik, Z., **Danek, M.**, Manas, M., Cerny, J., Malachova M.: The Influence of Ionizing Radiation on Chemical Resistance of Polymers., International journal of mechanics [online]. Issue 1, Volume 5, 2011, pp. 210-217, ISSN: 1998-4448.

Holik, Z., **Danek, M.**, Manas, M., Cerny, J.: Influence of the Amount of Cross-linking Agent on Properties of Irradiated Polyamide 6., International journal of mechanics [online]. Issue 1, Volume 5, 2011, pp. 218-225, ISSN: 1998-4448.

Holik, Z., **Danek, M.**, Manas, M., Cerny J., Malachova, M.: Chemical Resistance of Polymers Modified by Beta Radiation. In: 13th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING&SIMULATION (ACMOS'11), Lanzarote, Canary Island, Spain, ISBN: 978-1-61804-004-6, 2011, pp. 217-221, Published by WSEAS Press.

Holik, Z., **Danek, M.**, Manas, M., Cerny J.: The Influence of Cross-linking Agent on Mechanical Properties of Polyamide Modified by Irradiation Cross-linking. In: 13th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING&SIMULATION (ACMOS'11), Lanzarote, Canary Island, Spain, ISBN: 978-1-61804-004-6, 2011, pp. 222-225, Published by WSEAS Press.

Holik, Z., Manas, M., **Danek, M.**, Cerny, J.: Hot wire – equipment and method for setting of thermal resistance of polymers. 8th ITC – Tools 2011 =

VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011_15.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Danek, M., Holik, Z., Manas, M., Cerny, J., Malachova, M.: Chemical resistance of polymers modified by beta radiation. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011_08.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Lamborová, R., Manas, M., **Danek, M.,** Holik, Z., Cerny, J.: Possible method of recyclation of selected types of crosslinked polymers. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín : FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011_24.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Mizera, A., Manas, M., Holik, Z., **Danek, M.:** Teplotní odolnost radiačně síťovatelných polymerů. 8th ITC – Tools 2011 = VIII. ITC 2011 – Nástroje 2011 [CD-ROM]. Zlín: FT UTB ve Zlíně. Ústav výrobního inženýrství, 2011 [cit. 2011 -07-14]. Adresář: \ITC2011\ITC2011_31.pdf. ISBN 978-80-7454-026-4.

Poongavalappil, S., Svoboda, P., Theravalappil, R., Svobodová, D., **Danek, M.,** Zatloukal, M.: Study on the Influence of Electron Beam Irradiation on the Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Ethylene-octene Copolymer with High Comonomer Content. Journal of Applied Polymer Science. 2013, vol. 128, no. 5 s. 3026-3033. ISSN:0021-8995.

Svoboda, P., Trivedi, K., Mokrejs, P., Svobodová, D., Holik, Z., **Danek, M.,** Jantanasakulwong, K., Ougizawa, T: Investigation of the crystallization behavior of electron beam irradiated polypropylene and high-density polyethylene. Polymer Testing. Submitted 31/7/2013, Manuscript Number POTE-D-13-00496.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	Uhlík
H	Vodík
O	Kyslík
N	Dusík
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PA	Polyamid
PI	Polyimid
PFM	Polyfunkční monomer
P	Polymer
R	Radikál
e ⁻	Elektron
M	Molekula
X	Funkční skupina
T _g	Teplota skleného přechodu [°C]
T _m	Teplota tání [°C]
T _f	Teplota tečení [°C]
V	Volt
eV	Elektronvolt
keV	Kiloelektronvolt
MeV	Megaelektronvolt

Gy	Gray
J	Joule
rad	Radián
E_e	Kinetická energie elektronů
TMA	Termomechanická analýza
GV	Skelná vlákna
μg	Mikrogram
g	Gram
kg	Kilogram
m	Metr
mm	Milimetr
cm	Centimetr
μm	Mikrometr
nm	Nanometr
h	Hodina
s	Sekunda
max	Maximum
L	Délka [mm]
D	Průměr [mm]
W	Watt
V	Variační rozpětí
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celsiův
E	Modul v tahu [MPa]

σ_M	Mez pevnosti [MPa]
$\epsilon_{\beta M}$	Poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu [%]
S_m	Deformace v bodě špičky [mm]
a_{cU}	Rázová houževnatost (s energií v bodě lomu) [kJ/m ²]
a_{tU}	Rázová houževnatost v tahu [kJ/m ²]
$G(X)$	Počet příčných vazeb a spojení zformovaných v polymeru na 100 eV absorbované energie při daných podmínkách ozařování
$G(S)$	Počet štěpení řetězců v polymeru na 100 eV absorbované energie při daných podmínkách ozařování

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Vzorec polyamidu 6</i>	14
<i>Obr. 2. Vzorec polyamidu 6.6</i>	15
<i>Obr. 3. Kruhový elektronový urychlovač Rhodotron – 10 MeV – 200kW</i>	20
<i>Obr. 4. Ionizace a excitace [29].....</i>	21
<i>Obr. 5. Primární procesy (P = polymer, R = radikál) [29]</i>	21
<i>Obr. 6. Sekundární reakce (M = monomer) [29]</i>	22
<i>Obr. 7. Schéma vzniku sítě [5]</i>	24
<i>Obr. 8. Reakční mechanismus působení ionizačního záření na polymery.....</i>	26
<i>Obr. 9. Vliv ionizačního záření na polymery [29]</i>	26
<i>Obr. 10. Typy síťování [29].....</i>	27
<i>Obr. 11. Vliv teploty skleného přechodu T_g na $G(X)$ různých polymerů [26] 30</i>	
<i>Obr. 12. Vliv krystalinity na $G(X)$ a $G(S)$ polyamidu 1010 [35]</i>	31
<i>Obr. 13. β-štěpení terciálních radikálů [29].....</i>	32
<i>Obr. 14. Dodatečná reakce malých radikálů s dvojnou vazbou $C=C$ [29]... 32</i>	
<i>Obr. 15. Polyfunkční monomer - Triallylisokyanurát (TAIC) [22]</i>	36
<i>Obr. 16. Vliv radiačního síťování na morfologii (a) neozářených a (b)ozářených semikrystalických polymerů [64]</i>	37
<i>Obr. 17. Schématické zobrazení síťovacího mechanismu ozařovaných polymerů s přidávkem polyfunkčních monomerů (PFM = polyfunkční monomer) [38]</i>	38
<i>Obr. 18. Mechanismus termo-oxidativních reakcí polyamidů [31, 56].....</i>	40
<i>Obr. 19. Oxidace metylenových skupin polyamidů [37].....</i>	40
<i>Obr. 20. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	48
<i>Obr. 21. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6</i>	48

<i>Obr. 22. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 23. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 24. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 25. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 26. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 27. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 28. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 29. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 30. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 31. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 32. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken.....</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 33. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 34. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken.....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 35. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken.....</i>	<i>60</i>

<i>Obr. 36. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken.....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 37. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 25 % skelných vláken.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 38. Změna meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 39. Změna modulu pružnosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 40. Poměrné prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken.....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 41. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 42. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněný PA 6.6.....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 43. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 44. Změna rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 45. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 46. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 47. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>71</i>
<i>Obr. 48. Změna rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro PA 6.6 plněný 30 % skelných vláken</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 49. TMA materiálu PA 6 (Dimelika).....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 50. TMA materiálu PA 6 GF30 (Dimelika)</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 51. TMA materiálu PA 6.6 GF30 (Dimelika)</i>	<i>74</i>

<i>Obr. 52. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 53. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 54. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty pro neplněné PA 6.....</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 55. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za zvýšené teploty pro neplněné PA 6.</i>	<i>79</i>
<i>Obr. 56. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.6.....</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 57. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové a zvýšené teploty pro neplněné PA 6.6.</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 58. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za pokojové teploty pro plněné PA 6.6.</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 59. Porovnání poměrného prodloužení při mezi pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření za zvýšené teploty pro plněné PA 6.6.....</i>	<i>82</i>
<i>Obr. 60. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty.....</i>	<i>83</i>
<i>Obr. 61. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty.....</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 62. Porovnání poměrného prodloužení v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty.....</i>	<i>84</i>
<i>Obr. 63. Porovnání změn meze pevnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty.....</i>	<i>85</i>
<i>Obr. 64. Porovnání změn modulu pružnosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty.....</i>	<i>86</i>
<i>Obr. 65. Porovnání poměrného prodloužení v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za zvýšené teploty.....</i>	<i>86</i>

<i>Obr. 66. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za pokojové teploty</i>	<i>87</i>
<i>Obr. 67. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za snížené teploty</i>	<i>88</i>
<i>Obr. 68. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za pokojové teploty</i>	<i>89</i>
<i>Obr. 69. Porovnání změn rázové houževnatosti v závislosti na dávce záření pro neplněné polyamidy za snížené teploty</i>	<i>89</i>
<i>Obr. 70. Porovnání změn rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření pro plněné polyamidy za pokojové teploty</i>	<i>90</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Srovnání fyzikálních vlastností polyamidu 6 a polyamidu 6.6 [7]</i>	15
<i>Tab. 2. Přehled změn výsledných vlastností plastů díky strukturálním změnám [18].....</i>	23
<i>Tab. 3. Přehled vazebných (disociačních energií) modelových směsí (kcal/mol) [29]</i>	32
<i>Tab. 4. Přehled použitých polyamidů.....</i>	43
<i>Tab. 5. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C pro.....</i>	44
<i>Tab. 6. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 420C pro materiály Frisetta.....</i>	45
<i>Tab. 7. Parametry nastavení vstřikovacího stroje ARBURG Allrounder 170 U pro materiály Dimelika</i>	45

SEZNAM PŘÍLOH

P1– CD – Materiálové listy

CV AUTORA

Ing. Michal Daněk
Bzenecká 1208
STRÁŽNICE
CZ - 696 62

mob. 00420 / 739 087 336
e-mail: m_danek@email.cz

Osobní Data

národnost: česká
věk: 37
místo narození: Uherské Hradiště
pohlaví: muž
datum narození: 20. března 1976
rodinný stav: ženatý, 2 děti - Klára 6 let, Michael 3 roky
politicky organizován: nikde

Vzdělání

UTB Fakulta technologická ve Zlíně	2006– souč.
externí doktorské studium - P2808 Chemie a technologie materiálů	
VÚT Brno Fakulta technologická ve Zlíně	1994 – 2000
obor: Technologie kůže, plastů a pryže	
zaměření: gumárenská a plastikářská technologie	
Pedagogické minimum při FT VÚT ve Zlíně	1997 – 1998
Purkyňovo gymnázium ve Strážnici	1990 – 1994

Jazyky

čeština: mateřský jazyk
němčina: velmi dobře (slovem i písmem)
angličtina: dobře (slovem i písmem)
ruština: pasivní znalosti

Předchozí Praxe

1.7. 2005 – současnost

Obchodně technický manager, zástupce firmy BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co.KG. v ČR, zodpovědný za střední Evropu, Wiehl, Německo

1.7.2002 – 1.7.2005

Inženýr kvality v oddělení zákaznické kvality (QSG1) zodpovědný za projekty (Nissan, Rover, Honda, Renault, Inergy, Kautex), Robert Bosch s.r.o., České Budějovice

1.8.2001 – 1.7.2002

Vedoucí projektu (Werkzeugpate) v oddělení zajišťování vstřikovacích nástrojů (TEF1), Robert Bosch s.r.o., České Budějovice

1.8.2000 – 1.8.2001

Trainee program, Robert Bosch s.r.o., České Budějovice

1.1.1999 – 25.6.1999

Obchodní referent v oddělení zahraničního obchodu firmy Metallgroup a.s. - Uherské hradiště

1.5.1996 – 30.4.1998

Oblastní obchodní zástupce firmy Sc Johnson, Zlín

Odborné stáže**1.8.1999 – 1.12.1999**

Odborná stáž ve firmě Daimlerchrysler AG - Forschung und Technologie, Strukturwerkstoffe (FT4/WF), Ulm, Německo

6.5.1998 - 1.9.1998

Odborná stáž ve firmě "Weckman Steel Oy", Vierumäkki, Finsko

Zájmy a Koníčky

rodina

sport – volejbal, lyžování, in-line scating,

četba odborně naučné technické a ekonomické literatury

práce s lidmi a týmová práce