

Polykarbonát a jeho využití nejen v oblasti optických aplikací

Aneta Fialová

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Aneta Fialová**
Osobní číslo: **T120018**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Polykarbonát a jeho využití nejen v oblasti optických aplikací**

Zásady pro vypracování:

Vypracování rešerše v oblasti výroby, zpracování a využití polykarbonátu:

- využívané postupy výroby
- technologické postupy využívané při zpracování polykarbonátu
- využití polykarbonátu v praxi

Experimentální charakterizace základních materiálových vlastností vybraných typů polykarbonátů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Osswald, T. A., Menges, G., **Materials Science of Polymers for Engineers**, Hanser Publishers, Munich, 2003

Ehrensterin, G. W., **Polymeric Materials**, Hanser Publishers, Munich, 2001

Peacock, A., Calhoun, A., **Polymer Chemistry**, Hanser Publishers, Munich, 2006

Carraher Jr., Ch. E., **Introduction to Polymer Chemistry**, Taylor and Francis Group, 2007

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Fialová Aneta

Obor: PMT-MFM

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 25. 5. 2015


.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Polykarbonát je čirý termoplastický materiál, který díky svým jedinečným vlastnostem a jejich možným modifikacím, nabízí nespočet možností pro využití v mnoha průmyslových odvětvích. Ve stávajících aplikacích tak nachází uplatnění např. ve stavebnictví v podobě zastřešení, v automobilovém průmyslu jako optická část světlometů, v domácnostech v podobě transparentních předmětů denní potřeby, či ve zdravotnictví jako vhodná náhrada skleněných stříkaček a či jiných produktů, u nichž jsou důležité zejména optické vlastnosti spolu s mechanickou pevností.

Předkládaná práce se zabývá charakterizací polykarbonátů z pohledu jejich výroby, zpracování a následného využití. V experimentální části byly charakterizovány a porovnány vlastnosti polykarbonátů s různou molekulovou hmotností. S ohledem na zpracovatelnost jednotlivých použitých typů polykarbonátu byly pomocí rotačního reometru definovány visko-elastické vlastnosti, pomocí gelové permeační chromatografie byla charakterizována molekulová hmotnost a spektrofotometricky byly stanoveny optické vlastnosti. Zatímco nalezené závislosti ukazují na přímou souvislost mezi molekulovou hmotností a reologickými vlastnostmi, optické vlastnosti ukazují na souvislost se způsobem syntézy polymerního řetězce.

Klíčová slova: polykarbonát, automobilový průmysl, zdravotnictví, zpracovatelské vlastnosti, optické vlastnosti.

ABSTRACT

Polycarbonate is transparent thermoplastic material offering countless possibilities for application in many different industrial sectors partially due to its unique properties and their possible modifications. Polycarbonate is thus commonly utilized for example in construction industry as roofing, in automotive as optical part of headlights, in households in the form of transparent products of daily use, in medical applications as suitable substitution of glass syringes or other products, mainly for its combination of optical and mechanical properties.

The present thesis is focus on characterization of polycarbonate, their production, processing and utilization. Characterization and comparison of polycarbonates having various molecular weights are presented in experimental part of the work. In the frame of consequent processing visco-elastic properties defined by the help of rotational rheometer, molecular weight characterised using gel permeation chromatography (GPC), and optical properties determined employing spectrophotometer were evaluated for chosen types of polycarbonates. While found dependencies indicate direct relation between molecular weight and rheological properties, optical properties seem to be connected with the polymer chain synthesis process.

Keywords: polycarbonate, automotive, health care, processing properties, optical properties.

„Nechtěj být člověkem, který je úspěšný, ale člověkem, který za něco stojí.“

Albert Einstein

Ráda bych poděkovala vedoucímu své bakalářské práce, doc. Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D., za pomoc a vedení při tvorbě této práce. Další dík patří těm, kteří mi byli oporou a podporou nejen při psaní závěrečné práce, ale stáli při mně po celou dobu bakalářského studia.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYKARBONÁTY	13
1.1 VLASTNOSTI.....	13
1.1.1 Obecně.....	13
1.1.2 Rázové vlastnosti	14
1.1.3 Tepelná odolnost a modul pružnosti	14
1.1.4 Elektrické vlastnosti	14
1.2 VÝROBA.....	15
1.2.1 Suroviny	15
1.2.1.1 Dian.....	15
1.2.1.2 Fosgen.....	15
1.2.1.3 Difénylkarbonát	15
1.2.2 Chemie polymeru	16
1.2.3 Struktura a morfologie	16
1.2.4 Výroba.....	17
1.2.4.1 Přímá fosgenace	17
1.2.4.2 Reesterifikace.....	18
1.3 ZPRACOVÁNÍ.....	19
1.3.1 Vstřikování.....	19
1.3.2 Vyfukování.....	20
1.3.3 Vytlačování a zpracování za tepla.....	21
1.3.4 Lisování.....	21
2 VYUŽITÍ POLYKARBONÁTŮ	23
2.1 MEDICÍNSKÉ APLIKACE	24
2.1.1 Sterilizace.....	24
2.1.2 Typická využití.....	24
2.1.2.1 Renální dialýza.....	24
2.1.2.2 Nástroje srdeční chirurgie	25
2.1.2.3 Chirurgické nástroje.....	26
2.1.2.4 Intravenózní spojovací součásti	26
2.1.3 Vývoj polykarbonátů na trhu zdravotnictví.....	26
2.1.3.1 Ozařovací typ	26
2.1.3.2 Vysokoteplotní typ.....	27
2.1.3.3 Polykarbonátové směsi	28
2.2 OPTICKÉ APLIKACE.....	29
2.2.1 Optické vlastnosti.....	29
2.2.2 Brýlové čočky.....	29
2.2.2.1 Barvení brýlových čoček.....	30
2.2.2.2 Tvrzené vrstvy	30
2.2.2.3 Další úpravy	32
2.3 AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL.....	33
2.3.1 Světlomety aut.....	33

2.3.2	LED svítidla	34
2.3.3	Světlovody (optická vlákna).....	36
2.3.4	Referenční materiál	37
2.3.4.1	Tarflon	37
2.3.4.2	Výroba Tarflonů.....	38
2.3.4.3	Náhrada Tarflonů	38
II	PRAKTICKÁ ČÁST	39
3	CÍL PRÁCE	40
4	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍHO MATERIÁLU	41
5	ZPRACOVATELSKÉ VLASTNOSTI.....	42
5.1	VISKOZITA.....	42
5.2	VISKO-ELASTICKÉ CHOVÁNÍ	46
6	MOLEKULOVÁ HMOTNOST.....	49
7	OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	53
8	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	57
	ZÁVĚR	59
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK.....	68

ÚVOD

Polykarbonát je čirý termoplastický materiál. Jedná se o lineární polyester odvozený od kyseliny uhličité a dihydroxy sloučenin. Díky svým jedinečným vlastnostem, případně jejich modifikacím, se dnes polykarbonát využívá v mnoha různých průmyslových odvětvích. Největší zastoupení má ve stavebnictví a automobilovém průmyslu, ale setkáme se s ním i v elektrotechnickém či elektronickém průmyslu, při výrobě optických médií, nebo dokonce ve zdravotnictví.

Tyto aplikace využívají především mimořádně vysoké odolnosti proti nárazu, dobré tepelné stability a dalších vlastností, díky kterým jsou polykarbonáty výjimečné. Klíčovou charakteristikou těchto materiálu je také vynikající čírost, díky které mohou nahradit sklo v mnoha jeho aplikacích.

Vznik polykarbonátů se datuje do roku 1953, kdy Dr. Fox ze společnosti General Electric Plastics z USA a Dr. Schnell ze společnosti Bayer v Německu nezávisle na sobě vyvinuli po řadě experimentů látku, která po ztvrdnutí ohromila pozoruhodnou pevností a houževnatostí. Obě společnosti požádaly o patent, ale nebylo jasné, komu jej přidělit. Proto se dohodly využívat společnou licenci, což umožnilo rozvoj obou společností nečekaně v různých oblastech lidské činnosti. Vznikl tak polykarbonát Lexan jako registrovaná ochranná známka společnosti General Electric Plastics, kterou později zakoupila společnost SABIC Innovative Plastics a polykarbonát Makrolon jako registrovaná ochranná známka společnosti Bayer A. G. S oběma materiály se dodnes setkáváme. Lexan známe především ze stavebnictví nebo automobilového průmyslu, firma Bayer zase vyvinula řadu polykarbonátů vyhovujících speciálním požadavkům např. ve zdravotnictví nebo jako LED osvětlení. [1, 2]

Tato bakalářská práce se zabývá charakterizací polykarbonátů. Nejprve obecně z pohledu výroby, zpracování a využití, následně zkoumá a porovnává vlastnosti různých druhů polykarbonátů. Použity byly již zmíněné materiály jako Makrolon či Lexan, jako další byl vybrán Tarflon japonské firmy Idemitsu, který je celosvětovým standardem pro některé aplikace polykarbonátů. Charakterizace byla zaměřena na zpracovatelské a optické vlastnosti zkoumané za použití např. rotačního viskozimetru nebo spektrofotometru.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYKARBONÁTY

Polykarbonáty, zkráceně PC, jsou převážně lineární polyestery odvozené od kyseliny uhličitě a dihydroxy sloučenin, především na bázi 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propanu, též dian či bisfenol A. [3]

Vynikají mnoha žádoucími vlastnostmi. Projevují velmi vysokou tepelnou stabilitu, mají vysokou teplotu tepelné deformace a navzdory jejich tvrdosti vykazují při nárazu spíše tvárnost než křehkost. To je dělá velmi houževnatými a díky kombinaci těchto fyzikálních vlastností se řadí mezi tzv. inženýrské (technické) polymery.

Inženýrské polymery vykazují vlastnosti, které se setkávají s potřebou v náročných aplikacích. Odolávají vysokým teplotám nebo též značnému fyzickému namáhání během životnosti produktu. Navíc polykarbonáty vynikají vysokou číroostí, čehož se využívá v řadě aplikací, a lze je jednoduše zpracovávat běžnými způsoby. [4]

1.1 Vlastnosti

1.1.1 Obecně

Polykarbonáty jsou transparentní materiály s propustností světla okolo 85 – 90 % a mají mimořádně vysoký index lomu – $n_D^{20} = 1,587$.

Vynikají vysokou rázovou houževnatostí i za velmi nízkých teplot (pod $-20\text{ }^\circ\text{C}$) a dobrou rozměrovou stabilitou až do $140\text{ }^\circ\text{C}$. Dále mají dobré elektroizolační vlastnosti, vysokou mechanickou pevnost, zvláště v tahu, relativně nízkou absorpci vody a vysokou odolnost vůči UV záření.

Jsou dobře rozpustné v chlorovaných uhlovodících a v cyklohexanonu, naopak těžko rozpustné v esterech, ketonech a aromatických uhlovodících. Odolávají roztokům zředěných kyselin, uhličitanu sodného, mýdel, alifatickým uhlovodíkům a alkoholům. Nedostatečná je však jejich odolnost vůči dlouhodobému působení vroucí vody a páry, amoniaku a amoniakům. Také dlouhodobé působení metanolu způsobuje jejich degradaci.

K dalším negativním vlastnostem polykarbonátů patří fotodegradace po vystavení gama záření, vysoká náchylnost k praskání, zvláště po vystavení vlivům rozpouštědel, mechanického namáhání nebo vysoké teploty. [3, 4, 5]

1.1.2 Rázové vlastnosti

Nejvíce žádoucí vlastností polykarbonátů je jejich vysoká tažnost při nárazu ve srovnání s jinými technickými polymery v neupraveném stavu. Neexistuje shoda pro mechanismus tažnosti, vědci i nadále zkoumají toto chování pomocí studií molekulární dynamiky pohybu segmentů řetězce při formování prasklin a šíření poškození. [4]

1.1.3 Tepelná odolnost a modul pružnosti

Vysoký modul pružnosti u polykarbonátů, a to i při vyšších teplotách, vyplývá z vysoké teploty skelného přechodu polymeru (141-150 °C). Pod touto teplotou je materiál rigidní s malou deformací při zatížení. Hodnota modulu pružnosti zůstává konstantní až do 135°C, což z polykarbonátu dělá jediný termoplast, který má až do této teploty dobrou rozměrovou stálost. Zvýšení modulu pružnosti při vysokých teplotách můžeme dosáhnout zvýšením teploty skelného přechodu, které může být provedeno správným výběrem druhu bisfenolu (monomeru).

Ke zvýšení teploty skelného přechodu musí být substituenty navázány na fenolové skupiny, čímž se zabrání pohybům segmentů polymerního řetězce. Pokud je na fenolový kruh přidána pouze jedna funkční skupina, teplota skelného přechodu může poklesnout. Rotaci podél polymerního řetězce nebude příliš bráněno, protože sterické interference zabraňují tvorbě stabilních mezimolekulárních interakcí. Pokud je na kruh přidána druhá funkční skupina, teplota skelného přechodu se zvýší. To nastává proto, že přítomnost druhé skupiny snižuje segmentové sdružování.

Struktura bisfenolu může být také upravena, aby ovlivňovala tuhost končeného polymeru. Neohebná molekulární struktura vytváří pevnou polykarbonátovou páteř a tím vytváří tužší polymer. Obecně platí, že tuhost polymeru se zvyšuje se zvyšováním rigidity funkčního bisfenolu. [4, 6]

1.1.4 Elektrické vlastnosti

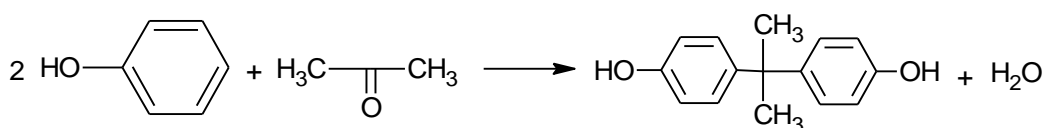
Mechanické a tepelné vlastnosti jsou doplněny dobrými elektroizolačními vlastnostmi, které lze předpokládat podle málo polárního charakteru molekuly, relativně malé nasákavosti a vysoké teploty skelného přechodu. Jejich zvláštní význam spočívá v tom, že jsou konstantní až do teploty 140 °C. [6]

1.2 Výroba

1.2.1 Suroviny

1.2.1.1 Dian

Systematický název dianu je 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propanu. Jedná se o nejznámější a nejpoužívanější dihydroxy sloučeninu, využívanou k výrobě všech dosud známých, komerčních typů polykarbonátů. Připravuje se kondenzací fenolu s acetonem (Obr. 1). [6]

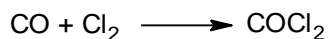


Obrázek 1: Příprava dianu

Při kondenzaci vypadává dian z reakční směsi ve formě krystalického aduktu s fenolem, který se následně opakovaně čistí rekrystalizací či srážením.

1.2.1.2 Fosgen

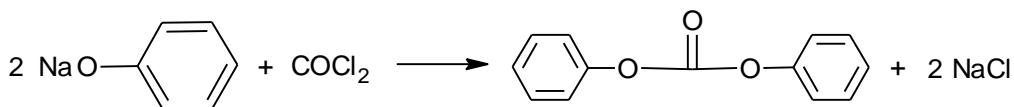
Fosgen je jedovatý bezbarvý plyn, který se používá při výrobě polykarbonátů cestou mezi-fázové polymerace. Získává se vedením oxidu uhelnatého a chloru přes aktivní uhlí, které je katalyzátorem (Obr. 2).



Obrázek 2: Příprava fosgenu

1.2.1.3 Difenylnkarbonát

Hlavní surovina pro přípravu polykarbonátů reesterifikací. Tvoří bezbarvé, lesklé jehličky, je nerozpustný ve vodě a vyrábí se obvykle uváděním fosgenu do vodného roztoku fenolátu sodného (Obr. 3). [6]



Obrázek 3: Příprava difenylnkarbonátu

1.2.2 Chemie polymeru

Bisfenol A je bifunkční monomer se dvěma reaktivními hydroxylovými skupinami. Ten polymeruje s dikarboxylovým organickým monomerem, jako je fosgen nebo bifenylní karbonát. Během polymerace se hydroxylové skupiny bisfenolu deprotonizují v přítomnosti báze. Po deprotonizaci kyslíkové atomy zbytku bisfenolu vytváří esterové vazby s dikarboxylovými sloučeninami. Polymerační proces končí, když jednosytný fenol zreaguje s koncem rostoucího řetězce.

Kromě bisfenolu A je tu několik dalších monomerů na bázi bisfenolu, které mohou být použity k výrobě polykarbonátů. Volba odlišného monomeru záleží na tom, jaké vlastnosti chceme upravit. Použití modifikovaného bisfenolu zvažujeme, pokud potřebujeme zdokonalit nebo pozměnit specifické vlastnosti, jako jsou tepelná odolnost, tvárnost nebo teplota skelného přechodu. Varianty funkčních skupin nebo můstků mohou pozměnit strukturu bisfenolu a vytvořit odlišné vlastnosti konečného polymeru. Kromě změněné struktury bisfenolu můžeme také vybrat odlišné komonomery, než jsou fosgen a bifenylní karbonát. Dvě nejběžnější náhrady kondenzačních reaktantů s bisfenolem A jsou orto- a para- tereftaloylchlorid. [4]

1.2.3 Struktura a morfologie

Hlavními rysy polykarbonátové molekuly jsou tuhost, omezená rotace fenolických jader a relativně dlouhé opakující se segmenty bez silně polárních skupin, které ovlivňují mezimolekulové síly. Z těchto vlastností vyplývá velká viskozita, relativně vysoká teplota skelného přechodu a vysoký interval teploty tání. V důsledku toho polykarbonáty nevykazují krystalickou strukturu, pokud jsou užívány v běžném výrobním procesu. Na molekulární úrovni jsou známky lokalizovaného uspořádání podél řetězce, dokonce se polykarbonátové opakující se jednotky mohou zahrnout zpět na řetězci do struktury podobající se písmenu Z. Tyto individuální jednotky se však v dostatečném měřítku nezapojují do vytváření pravidelného krystalického materiálu. Za specifických podmínek, jako je velmi pomalé ochlazení polymeru, můžeme vytvořit malé krystalické domény. S těmito podmínkami se však v komerční výrobě nesetkáme, a proto můžeme říct, že polykarbonáty jsou obecně amorfní. [4, 6]

1.2.4 Výroba

Polykarbonáty jsou vyráběny cestou mezifázové polymerace (též fosgenace) nebo přes rozpouštěcí esterifikační proces (reesterifikace). Vlastnosti polymeru se potom na základě metody polymerace mohou značně lišit. Konkrétně distribuce molekulové hmotnosti je pak tvořena dvěma odlišnými metodami kvůli kinetickým účinkům.

Obecně mají polykarbonáty vyráběné mezifázovou polymerací tendenci být méně stabilní při vysokých teplotách a méně houževnaté než ty, které vznikly rozpouštěcí esterifikací. Obě metody lze provádět jako kontinuální i periodický proces. [4]

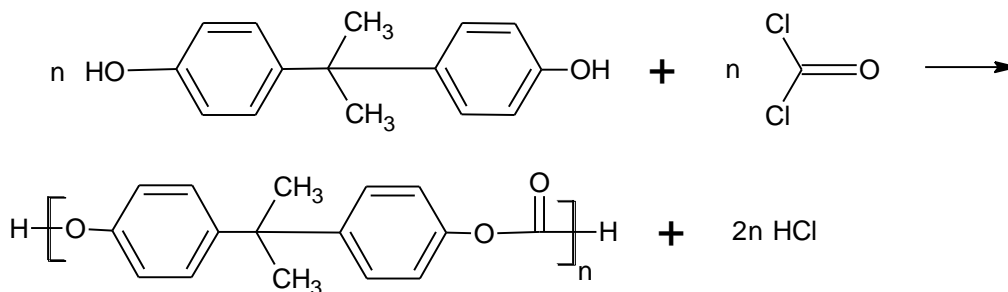
1.2.4.1 Přímá fosgenace

Na začátku polymerace je bisfenol A rozpuštěn v metylenchloridu a poté uveden do reaktoru. Fosgen je vstříknut do reaktoru jako zkapalněný plyn společně s vodným roztokem hydroxidu sodného. Metylenchlorid a vodný roztok jsou nemísitelné a k polymeraci tak dochází na rozhraní mezi nimi. Exotermickou reakcí nejprve vzniká oligomer, který se ve vysokomolekulární polyester převádí přidávkem katalyzátoru, kterým mohou být kvartérní amoniové báze či terciární aminy. Hydroxid sodný neutralizuje kyselinu chlorovodíkovou tvořenou při polymeraci, zatímco organická fáze slouží jako rozpouštědlo pro polymer. Obecné schéma reakce je znázorněno na obrázku 4.

Vzniklý roztok polykarbonátu se odděluje od solného roztoku a promývá se vodou. Polyester lze pak izolovat odpařením rozpouštědla nebo srážením nerozpouštědlem jako aceton nebo metanol a vytlačuje se.

Polymerace probíhá velmi rychle a proces je kontrolován spíše cestou kinetických účinků než termodynamických. Důvodem je, že distribuce molekulové hmotnosti produktu termodynamicky neodpovídá stabilnímu stavu. Pokud řetězce nebyly uzavřeny monofunkčními fenoly, polymerní řetězce mohou depolymerovat, aby se monomery mohly přeuspořádat při zvýšené teplotě k dosažení termodynamicky stabilní distribuce. Aby se snížila pravděpodobnost tohoto přeuspořádání během procesu, je běžnou praxí minimalizovat čas, kdy je polymer roztavený. Je důležité odstranit tolik metylenchloridu, kolik je možné, aby se zabránilo konečné plastifikaci materiálu a tím snížení tuhosti. To se provádí zahříváním s vodou nebo propařováním vodní parou.

Dále na molekulovou hmotnost takto připravovaného polykarbonátu mají vliv čistota dianu, rychlost přidávání fosgenu, reakční teplota, množství vody, dokonalost míchání a nečistoty. [3, 4, 5]



Obrázek 4: Schéma přímé fosgenace

1.2.4.2 Reesterifikace

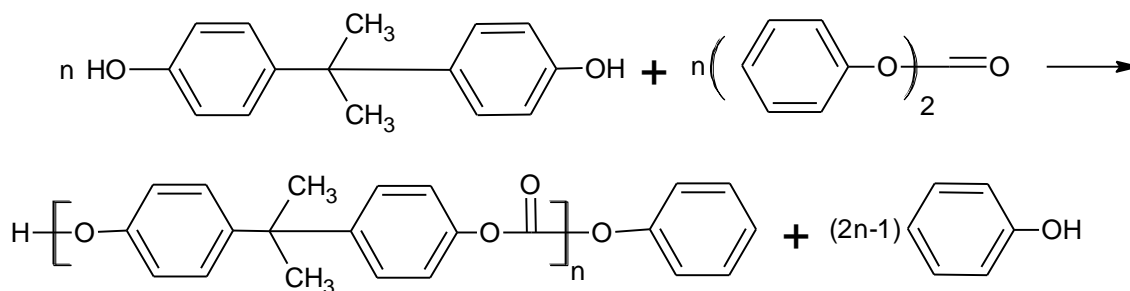
Rozpuštěcí esterifikační reakce nastane, pokud jsou bisfenol A a bifenylnkarbonát udržovány při teplotě nad 180 °C. Při této teplotě jsou jak kondenzační reaktanty, tak oligomery i konečné polymery v roztaveném stavu. Reakce probíhá v ekvimolárním množství obou reaktantů, a to za nepřístupu vzduchu. Tlaky v reaktoru jsou zpočátku velmi vysoké, následný velký pokles tlaku umožňuje odplynění vznikajícího fenolu. Nejběžnější katalyzátor používaný v tomto procesu je hydroxid sodný, ale mezi další zkoumané katalyzátory patří např. fluorid a fosfátové soli, aminy nebo guanidin. Obecné schéma reakce je znázorněno na obrázku 5.

Molekulová hmotnost je při tomto postupu omezena vysokou viskozitou taveniny v poslední fázi reesterifikace. Vzniklá tavenina se z reakčního autoklávu vytlačuje dusíkem ve formě pásků.

Esterifikační reakce probíhají spíše pod termodynamickou kontrolou, než kinetickou. Tzn., že u konečného produktu je mnohem menší pravděpodobnost problémů s redistribucí molekulové hmotnosti, jako je tomu u polykarbonátů z mezifázové polymerace.

Čistota monomeru definuje čistotu konečného produktu, proto je možné pomocí této metody dosáhnout extrémně čistých polykarbonátů. Dále také, pokud není zaváděno rozpouštědlo, odpadá starost s jeho odstraňováním a případnou plastifikací produktu.

Navzdory mnoha výhodám oproti mezifázové polymeraci, je tato metoda méně používaná z důvodů vyšších nákladů spojených s procesem. [3, 4, 5]



Obrázek 5: Schéma reesterifikace

1.3 Zpracování

Polykarbonáty lze zpracovávat běžnými technikami používanými i u jiných termoplastů. Produkty se tedy vyrábějí vstřikováním, vyfukováním, vytlačováním nebo tvarováním za tepla. Tyto procesy se provádí za pomoci převedení polymeru do taveniny, tedy zahřátím nad teplotu tání. Zpracování pod touto teplotou je také možné, ale moc se nevyužívá. Polykarbonáty jsou před zpracováním ve formě granulí, které už mohou obsahovat různé přísady, upravující jejich zpracovatelské či užité vlastnosti. Nejpoužívanější technikou je vstřikování pro výrobu spíše technických dílců, vytlačováním se dají klasicky vyrábět trubky, tyče či profily a fólie a filmy se vyrábí litím z roztoku. [3, 7]

1.3.1 Vstřikování

Jedná se o nejčastější metodu zpracování polykarbonátů. Vstřikování je cyklický tvářecí proces, kdy se materiál vstříkuje do formy v podobě taveniny. Forma má tvar polotovaru nebo přímo daného výrobku. Po ochlazení se výrobek vytáhne a vše se může opakovat. Polykarbonáty obvykle vyžadují pouze krátkodobý cyklus, protože polymer proudí do formy snadno a rychle ztuhne. Vstřikováním polymeru vyrábíme širokou škálu komerčních výrobků, jako jsou šperkovnice, okna letadel, kuchyňské potřeby (Obr. 6) a zásuvky ledniček. Polykarbonáty nalezneme také v celé řadě jednorázových zdravotnických prostředků, jako jsou průtokové zámky intravenózních trubek a pevné, jednorázové komponenty dialyzačních strojů. Nárazová odolnost polykarbonátů se využívá k výrobě sportovních a dalších bezpečnostních přileb. Vyztužené skelnými vlákny se polykarbonáty používají v pouzdrech pro elektrické nářadí. [4, 7]



Obrázek 6: Vstříkovaná nádoba

1.3.2 Vyfukování

Vyfukováním rozumíme postup, při kterém je polotovar tvarován ve vyfukovací formě přetlakem vzduchu do požadovaného tvaru více méně uzavřeného tělesa. Materiál musí být zahřátý do plastického stavu, kdy vykazuje potřebnou tvarovatelnost, ale zároveň dostatečnou soudržnost. Polotovarem bývá předlisek vyráběný vstříkovaním nebo vytlačováním. Polykarbonáty většinou vyfukujeme, abychom vyrobili nejdnorázové lahve na vodu (Obr. 7) a vodou chlazené skladovací nádrže. Tyto aplikace využívají vysoké odolnosti polymerů proti nárazu a nízké úrovně extrahovatelných molekul. Nízká úroveň extrahovatelnosti znamená, že do vody neproniknou molekuly polymeru, „nezašpiní“ ji a ani po dlouhodobém skladování v polykarbonátových nádobách nebude voda chutnat zvláště. V těchto aplikacích se využívají polykarbonáty s dlouhými větvenými řetězci, protože vyfukování vyžaduje vytvoření předlisku s dostatečně vysokou pevností taveniny. Větvením dlouhých řetězců se zvyšuje zapletení. [4, 8]



Obrázek 7: Vyfukovaná lahev

1.3.3 Vytlačování a zpracování za tepla

Dalším procesem je vytlačování, což je kontinuální tvářecí proces pro výrobu trubek, desek, folií či různých profilů. Je jednodušší než vstřikování, po plastifikaci granulátu se tavenina přes vytlačovací hlavu formuje do konečného tvaru. K fixaci tvaru dochází chlazením. Polykarbonáty vytlačujeme ve formě plátů v širokém rozsahu tloušťek. Pláty jsou následně tvarovány za tepla. Tvarování je výrobní postup, při němž polotovar mění tvar bez poškození celistvosti a bez vnějšího přemísťování částic hmoty a v tomto případě se používá pro výrobu velkých dílů, jako jsou automobilové přístrojové desky (Obr. 8) a velké světelné reklamní cedule. Polykarbonáty byly vybrány pro konstrukci automobilových přístrojových desek kvůli jejich vysoké odolnosti proti nárazu a jejich schopnosti odolávat vyšším teplotám, se kterými se můžeme setkat v automobilových interiérech. Světelné nápisy také využívají vysoké teploty tepelné deformace polykarbonátů a vynikající odolnosti proti nárazu. Další výhodou je, že jsou nejen přirozeně bezbarvé a průhledné, ale stejně tak dobře jsou schopny pojmout barevné pigmenty a barviva. [4, 7, 8]



Obrázek 8: Přístrojová deska vyrobená zpracováním za tepla

1.3.4 Lisování

Lisování se charakterizuje jako diskontinuální proces tváření polymerní taveniny pod tlakem v dutině formy. Při klasickém lisování probíhá zahřátí přímo v dutině formy, kdežto u tzv. přetlačování se nejprve provede přehřev a tavenina je teprve následně do dutiny formy přetlačena. U obou způsobů získáme výlisky, které se zchladí a mohou se z formy vyjmout. Lisováním polykarbonátů se vyrábí především laminátové desky a bloky. Dříve se tímto způsobem dělali gramofonové desky, nyní kompaktní disky (Obr. 9). [7, 8]

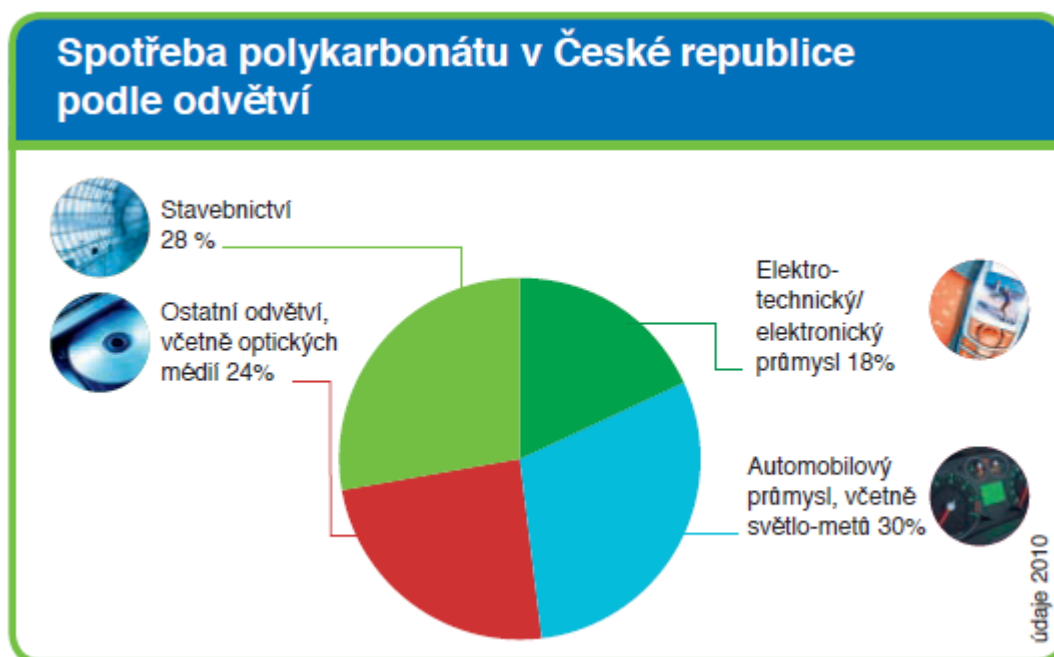


Obrázek 9: Lisované CD

Pro každé formování z taveniny je podmínkou dostatečná suchost materiálu. Předsušení má rozhodující význam, poněvadž polykarbonáty reagují v tavenině již se stopami vody za snížení molekulové hmotnosti. Buď se ke zpracování dodávají v dobře utěsněných obalech a při zpracování se dbá na ochranu proti vzdušné vlhkosti nebo se předsuší a hned se zpracují. [4]

2 VYUŽITÍ POLYKARBONÁTŮ

Polykarbonáty obvykle vykazují mimořádně vysokou odolnost proti nárazu, dobrou tepelnou stabilitu, vynikající čírost a vysoký modul pružnosti v širokém rozsahu teplot. Z těchto důvodů našly uplatnění v mnoha aplikacích s náročnými požadavky na provedení, jako jsou hasičské přilby, pouzdra náradí a spotřebičů, obličejové štíty a automobilové či letadlové přístrojové panely. Průměrnou spotřebu polykarbonátů v České republice můžeme vidět na obrázku 10. [4]



Obrázek 10: Spotřeba PC v ČR dle odvětví [9]

Využití mají v opravdu široké škále odvětví. Uplatňují se v optice na konstrukční díly fotoaparátů, blesků či dalekohledů. V dopravě především jako automobilová světla, ukazatele a kryty svítilen. Můžeme se s nimi potkat ve stavebnictví v podobě nejrůznějších zastřešení, oken, krytů bazénů nebo stadionů nebo ve strojírenských aplikacích při použití na ventily, pneumatické rozvody či rukojeti mnoha nástrojů.

2.1 Medicínské aplikace

Polykarbonát vyplňuje významnou mezeru na trhu zdravotnických zařízení. Má širokou škálu fyzikálních vlastností, které mu umožňují nahradit sklo nebo kov v mnoha produktech. Polykarbonát nabízí neobvyklou kombinaci pevnosti, tuhosti a houževnatosti, která pomáhá předcházet potenciálnímu život-ohrožujícímu selhání materiálu. Kromě toho poskytuje stejnou čírost jako sklo, což je významná charakteristika pro klinické a diagnostické obory, kdy je viditelnost tkání, krve a dalších tekutin vyžadována. Vzhledem k tomu, že biokompatibilita je nezbytná pro jakékoli materiály používané v přímém či nepřímém kontaktu s pacienty, polykarbonáty jsou k dispozici v souladu s normami testujícími biokompatibilitu, jako jsou ISO 10993-1 a USP Class VI. [10, 11]

2.1.1 Sterilizace

Na lékařském trhu je sterilizace klíčovým faktorem ve vývoji nástrojů, které jsou v přímém kontaktu s pacienty. Sterilizace je definována jako proces, který efektivně ničí nebo eliminuje téměř všechny mikroorganismy, jako jsou houby, bakterie, viry a spory. Existuje mnoho odlišných metod závisících na účelu sterilizace a druhu sterilizovaného materiálu. Základním atributem polykarbonátů je, že mohou být sterilizovány pomocí všech hlavních metod, a to etylenoxidem, zářením (gama i katodové) i parním autoklávováním. Polykarbonáty mohou být též desinfikovány běžnými klinickými desinfekčními prostředky, jako je např. izopropylalkohol. Tato řada technik nabízí širokou flexibilitu při určování nákladově nejefektivnějšího způsobu pro konkrétní výrobek. Polykarbonáty však nejsou vhodné pro nástroje, které by byly autoklávovány opakovaně. [10, 12]

2.1.2 Typická využití

Hlavní vlastnosti polykarbonátů – čírost, vysoká pevnost a odolnost proti nárazu, dobrá tepelná odolnost, nízká absorpce vody a biokompatibilita – vedou k jejich využití v široké škále zdravotnických prostředků.

2.1.2.1 Renální dialýza

Pacienti s terminálním onemocněním ledvin často vyžadují externí úpravu krve (hemodialýzu) k odstranění přebytečné vody a toxinů, které nemohou být odstraněny jejich selhávajícími ledvinami. Hemodialýza se většinou provádí průchodem pacientovy krve

přes polopropustnou membránu patrony. Filtrační patrona vyrobená z polykarbonátu poskytuje pevný obal, který podporuje a chrání křehkou hemodialyzační membránu. Polykarbonátové materiály odolávají rozbití během výroby, přepravy a použití a tepelná stabilita umožňuje jednorázovou parní sterilizaci nebo sterilizaci etylenoxidem či gama-zářením. Čiřost obalu je zásadní, umožňuje dialyzačním technikům pozorovat krev v průběhu celého procesu. [10, 13]

2.1.2.2 *Nástroje srdeční chirurgie*

Při invazivní srdeční chirurgii, jako je bypass koronární arterie a výměna chlopně, se srdce zastaví a krevní oxygenátor (Obr. 11) převezme funkci srdce a plic. Polykarbonáty se používají v krevních oxygenátorech, krevních rezervoárech a krevních filtrech v bypasech více než 20 let. Sklu-podobná čiřost je vyžadována pro vizuální hodnocení průtoku krve a stavu během procesu, přičemž houževnatost materiálu poskytuje optimální úroveň bezpečnosti.



Obrázek 11: Krevní oxygenátor

V průběhu mnoha chirurgických procesů se krev izoluje, filtruje a vrací pacientovi, čímž se minimalizuje potřeba darované krve. V různých krev-řídících výrobcích hrají hlavní roli polykarbonátové filtry a filtrační odstředivé nádoby na čištění a separování krevních komponent pro opakované použití. Vzhledem k tomu, že se filtrační nádoby točí při vysokých rychlostech a vytváří intenzivní síly, materiál nádoby musí být dostatečně pevný, aby udržel svou integritu v průběhu celého procesu a aby zabránil prasklinám a vylití obsahu. [10, 13]

2.1.2.3 Chirurgické nástroje

Chirurgické nástroje, používané při minimálně invazivních postupech, také těží z designu a vlastností polykarbonátů. S využitím tuhosti a houževnatosti polymeru byly polykarbonáty určeny jako náhrada za kov. Produkty, jako jsou trokary – dlouhé trubky, které slouží např. ke zpřístupnění tělních dutin a pro vkládání chirurgických nástrojů – musí být schopny vyhnout se ohýbání a možným prasklinám v pozici dané chirurgem a měly by být transparentní, aby usnadnily kontrolu nástrojů uvnitř trubky. Trokary jsou běžně sterilizovány pomocí záření, za kterého jsou polykarbonáty stabilní. [10]

2.1.2.4 Intravenózní spojovací součásti

Konektory používané při intravenózním vedení tekutin a dalších systémech přesunu tekutin jsou v oboru zdravotnických prostředků všudypřítomné. Zahrnují komponenty jako kohoutky, kanyly, kontrolní ventily, pouzdra filtrů a spojovací součástky. Tyto výrobky jsou většinou připojené na flexibilní PVC trubičky pro vytvoření předmontované sady, která je pak sterilizována pro klinické použití.

U těchto komponent poskytují polykarbonáty výrobci cennou flexibilitu při volbě způsobu sterilizace. Např. předmontované soupravy jsou nejčastěji sterilizovány zářením nebo etylenoxidem, nicméně pokud je součástí sady balené farmaceutikum, mohou být parně autoklávovány k zabránění potenciálních interakcí těchto metod s léčivem. Důležitými vlastnostmi polykarbonátových konektorů jsou opět čirost a houževnatost. Průhledné součásti umožňují uživateli sledovat tok tekutiny nebo vidět překážky v intravenózním vedení, zatímco houževnatost a tvarová stálost umožňují těsné spojení s minimálním rizikem prosáknutí. [10, 13]

2.1.3 Vývoj polykarbonátů na trhu zdravotnictví

Úspěch standardních polykarbonátových formací u zdravotnických komponent vedl v průběhu času k vývoji specializovaných typů navržených tak, aby splňovaly určité zpracování nebo konečné podmínky použití na trhu.

2.1.3.1 Ozařovací typ

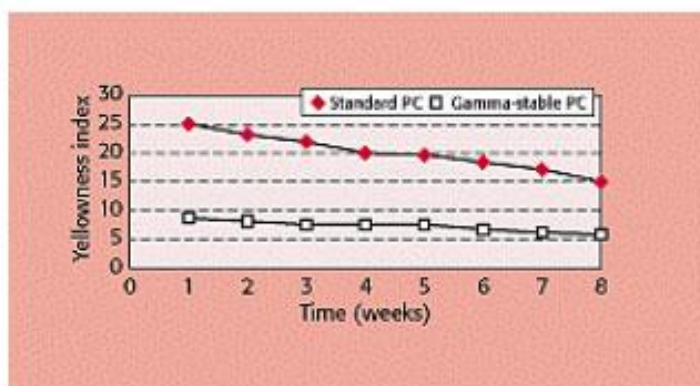
Vysokoenergetické záření se rozrostlo stejně rychle jako sterilizační metody pro zařízení na bázi polymerů. Na rozdíl od etylenoxidu ozáření nezanechává žádné zbytky a lze jej použít

pro tepelně citlivé komponenty, pokud je parní autoklávování nevhodné. Produkty mohou být sterilizovány, zatímco jsou uzavřeny v obalech, a úplný průnik záření klade menší omezení na polohu produktu ve srovnání s ostatními metodami.

Polykarbonáty jsou ze své podstaty stabilní při gama záření v dávkách přibližně až do 100kGy a odolávají křehnutí nebo dalším znehodnocením jejich fyzikálních vlastností. Nicméně čiré polykarbonáty po ozáření značně žloutnou, což je esteticky nežádoucí. Byly pokusy působit proti barevné změně přidáním barviv. I když to pomohlo zamaskovat zabarvení, schopnost uživatelů výrobků vidět skrz tyto polykarbonáty byla metodou snížena.

Nedávný vývoj však vedl k polykarbonátům se speciálními přísadami, které opravdu brání zabarvení chemickou inhibicí procesů vedoucích k tvorbě barevných změn v průběhu ozáření. Výsledkem je snížení zežloutnutí polykarbonátů po ozáření o 60-90 % (Obr. 12).

[10]



Obrázek 12: Srovnání indexu žlutosti po ozáření

referenčního a stabilizovaného PC [10]

2.1.3.2 Vysokoteplotní typ

Při provozní teplotě přibližně 120 °C mohou být polykarbonátové zdravotnické prostředky autoklávovány pomocí páry. V poslední době bylo za účelem zkrácení sterilizačního cyklu zavedeno vysokoteplotní a „bleskové“ autoklávování, které pracuje při teplotách přes 130°C. Vzhledem k tomu, že standardní polykarbonát může při těchto teplotách deformovat, nelze tento proces autoklávu s vysokými teplotami použít. Násobné cykly autoklávu mohou též degradovat fyzikální vlastnosti polymeru.

Pro vyřešení potřeby polykarbonátů, které vydrží bleskové autoklávování nebo omezené násobné autoklávovací cykly, výrobci vyvinuli vysokoteplotní typ. Tyto výrobky jsou obvykle kopolymery, které materiálu dodávají vyšší tepelnou odolnost s malým vlivem na celkový profil vlastností. Aplikace zahrnují dentální nebo chirurgické výrobky a laboratorní předměty. [10]

2.1.3.3 Polykarbonátové směsi

Polykarbonáty mohou být míseny s jinými polymery, aby poskytly slitinu s lepšími vlastnostmi v porovnání s čistým materiálem. Běžné příklady zahrnují směsi s ABS nebo s polyesterem.

Směs polykarbonátu s ABS kombinuje pevnost a tuhost polykarbonátu se snadným tokem a houževnatostí ABS. Obecně je nemísitelná a pro lepší spojení složek je nutné použít kompatibilizátor. Poměr výchozích složek ovlivňuje vlastnosti výsledné směsi. Získáme materiál houževnatý do nižších teplot, s dobrou tepelnou odolností, elektrickými vlastnostmi. Další výhodou je levnější výroba i zpracování. PC/ABS směs může být vstřikována ve velké, pevné obalové vybavení nebo některé konstrukční prvky. Příkladem jsou pevné kryty pro lékařské vybavení a diagnostické přístroje. Tyto směsi mohou být kombinovány s hasicí technologií k poskytnutí odpovídajících krytů pro lékařská elektronická zařízení.

Směs polykarbonátu s polyesterem vykazuje mnoho podobných vlastností jako směs s ABS. Kromě toho obsah polyesteru zajišťuje optimální chemickou odolnost pro vybavení, které bude používáno v chemicky náročném prostředí. Mezi produkty vyrobené ze směsi PC/polyester patří přenosná diagnostická zařízení, terapeutická zařízení např. pro respirační terapii, domácí dialyzační zařízení nebo přenosné defibrilátory. [8, 10]

Polykarbonáty mohou být také vytlačovány ve fólie s vysokým leskem a číroostí, které mohou být tvarovány na silná balení zdravotnických prostředků. Poskytují vynikající odolnost proti nárazu, kdy tlakem nezbledají, a jsou vhodné pro různé druhy sterilizace.

Mezi další novinky patří typy polykarbonátů odolné vůči lipidům. V poslední době totiž vzrostla popularita využití lipidových nebo tukových emulzí pro intravenózní léčbu. Důvodem je nerozpustnost určitých léků ve vodných roztocích. Mastné roztoky by mohly polymer napadnout ve stavu tlakového zatížení, což by mohlo vézt ke vzniku drobných trhlin

až prasklin. Proto byly vyvinuty lipidům odolné polykarbonáty, aby se zvýšila odolnost k selhání způsobeného tlakem při působení těchto emulzí. [10]

2.2 Optické aplikace

2.2.1 Optické vlastnosti

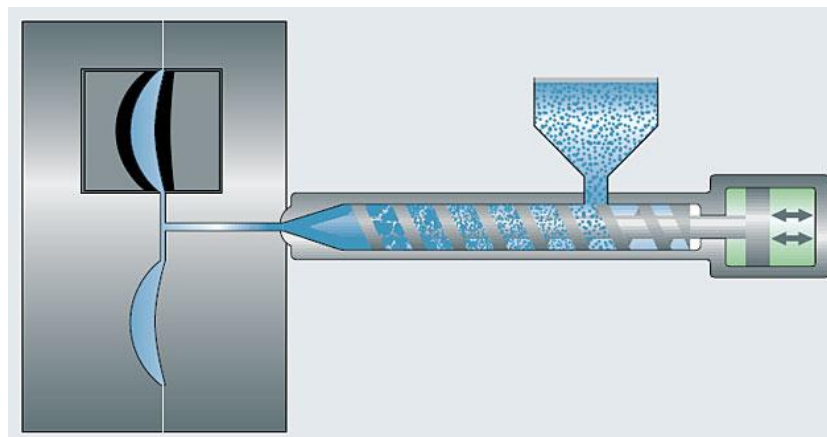
Velmi vysoká čírost polykarbonátů je výsledkem jejich amorfního charakteru. Nejsou v nich žádná krystalicko-amorfnní rozhraní, která by mohla rozptylovat světlo a zabraňovat průhlednosti. Index lomu polykarbonátů, velmi málo odlišný od skla, dělá tento materiál vynikající volbou pro náhradu skla v jeho aplikacích, např. průhledné zásuvky chladniček. Polykarbonát napodobuje vzhled skla vytvořením jasného, průhledného produktu s nízkou hmotností a vysokou strukturální integritou.

Výrobky z polykarbonátů připravené vstřikováním vykazují unikátní dvojlomové chování. Při vstřikování totiž dochází k částečné orientaci řetězců ve směru toku a povrchové vrstvy se zchladí dříve, než se stihne tato orientace opět vyrovnat. To pozorujeme jako duhový efekt, kdy při určitém úhlu pohledu můžeme vidět odlesky či spektrum barev. [5]

2.2.2 Brýlové čočky

Pro optické účely se polykarbonát začal používat až poměrně nedávno. Pro optický trh ho vyrábí jako Makrolon firma Bayer. Brýlové čočky z polykarbonátu se řadí mezi čočky se středním indexem lomu. Tento materiál umožňuje výrobu tenčích a lehčích plastových čoček. Hustota je podobná hustotě tradičního materiálu, ale citlivost na teplo a UV ochrana je větší. Nevýhodou polykarbonátu je jeho nižší odolnost proti poškrábání, tento problém se řeší povrchovým tvrzením.

Jelikož polykarbonát patří mezi termoplasty, které působením tepla měknou, vyrábí se z nich čočky metodou vstřikování do formy (Obr. 13). Materiál je tedy tvarován za zvýšeného tlaku a teploty. Používá se v granulované formě, kdy nejprve vlivem teploty 320 °C změkne a roztaví se. Následně se pod tlakem vstřikuje do speciálních kovových forem, které jsou k sobě přitlačovány, aby nedošlo k deformaci optických ploch čoček. Tvrzení trvá cca 2 hodiny a poté se čočky vyjmou z forem. Výsledkem je polotovar nebo finální výrobek. [14, 15]



Obrázek 13: Výroba brýlových čoček [14]

2.2.2.1 Barvení brýlových čoček

Barvení plastových brýlových čoček lze provádět různě. Prvním způsobem je pevné barvení, kdy je barva smíchána s monomerem před polymerací. Do směsi je možné rovnou přimíchat látku pohlcující UV záření. Další možností je nanášení barvy na povrch brýlové čočky nebo barvení lakované vrstvy čočky procesem ponoření čoček do horké barvicí lázně za pomoci speciálních držáků. K barvení se používají stejná barviva jako v textilním průmyslu a jsou tvořena 3 základními pigmenty (modrý, žlutý, červený), které umožňují získat velké množství barevných odstínů. Provádí se buď celoplošné barvení nebo tzv. gradální barvení, kdy se nejtmaší odstín nachází na horním okraji čočky a nejsvětlejší na spodním okraji. Toho lze dosáhnout postupným pomalým vyjímáním čočky z lázně.

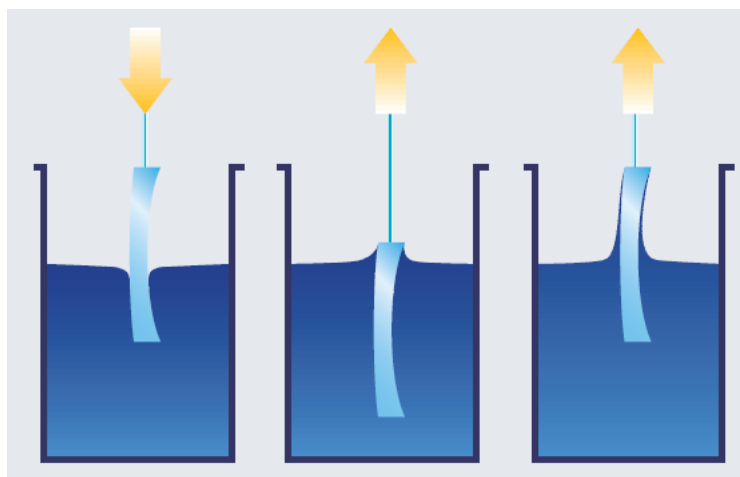
Polykarbonátové čočky se mohou barvit opakovaně, abychom dosáhli požadovaného odstínu barvy. Při prvním barvení ale nesmíme překročit danou teplotu lázně. Před každým dalším barvením se čočky chladí a omývají. UV úpravu provádíme před barvením, ale po nanesení tvrzené vrstvy. [14, 15]

2.2.2.2 Tvrzené vrstvy

K tvrzení brýlových čoček se používá speciálního tekutého laku z polysiloxanů nebo akrylu, aplikovaného na povrch brýlové čočky. Organický a anorganický materiál se spojí díky náhradě některých atomů uhlíku atomy křemíku. Povrchová vrstva čočky se tak stává nejen tvrdou, ale také elastickou. Existence dlouhých hydrouhlikatých molekul také zajišťuje dobrou adhezi k povrchu čočky. Samotný lak se na povrch čočky může aplikovat dvěma způsoby, které se nazývají ponořování (dip rating) a rotační roztírání (spin rating). Čočka

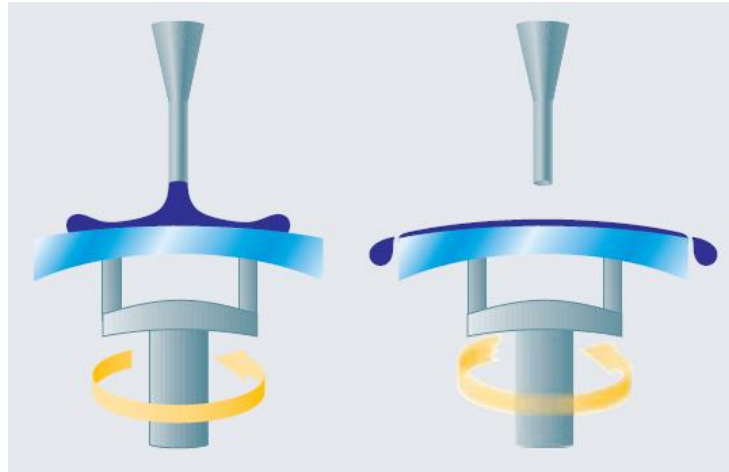
musí být před tímto procesem dokonale vyčištěna a proces tvrzení také probíhá v čistých prostorách, neboť jakékoli smítko prachu by mohlo čočku znehodnotit.

Při tvrzení ponořením do tvrdícího laku (Obr. 14) je čočka nejprve očištěna v ultrazvukovém přístroji, následuje samotné ponoření a řízené vynořování. Lak většinou obsahuje silikonový monomer a titanový dioxid. Je možné ho naředit na požadovanou hustotu metanolem a terc-butylalkoholem. Tloušťka vrstvy laku na čočce je pečlivě kontrolována a závisí na viskozitě roztoku a rychlosti vynořování. Čím rychleji se vytahuje, tím silnější bude tvrzená vrstva. Poté probíhá proces polymerace přibližně 2-3 hodiny díky projití tzv. polymerizační peci. Tloušťka zatvrdlé vrstvy laku je kolem 2 mikronů a zajišťuje povrchovou odolnost čočky proti poškrábání. Kvalita lakované vrstvy se kontroluje pomocí testů. [14, 16]



Obrázek 14: Tvrzení brýlových čoček – dip rating [14]

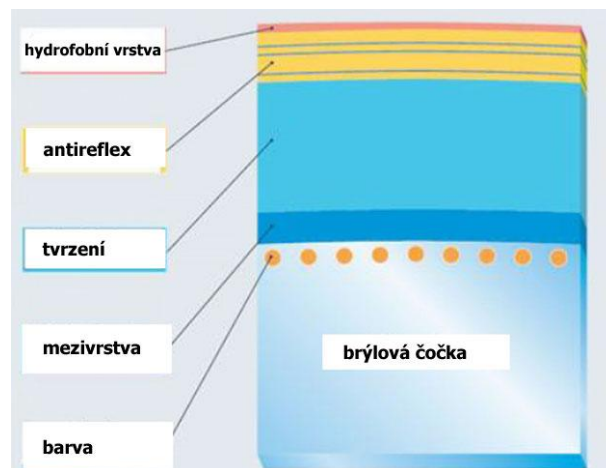
Při tvrzení rotačním nanášením tvrdícího laku (Obr. 15) je brýlová čočka očištěna pomocí metanolu a izopropylalkoholu. Čočka je poté upnuta na rotující zařízení a do jejího středu se kápne lak, který se díky rotaci rozprostře rovnoměrně po celé ploše čočky. Polymerace trvá několik minut a vyvolává se působením UV záření. Tloušťka vrstvy je 3-5 mikronů. Tato metoda je velice jednoduchá a rychlá, ale ve výsledku méně odolná proti poškrábání. Většinou se používá na lakování zadní strany čočky. Právě polykarbonátové polotovary se dodávají se zalakovanou přední stranou a zadní se vytváří rotačním roztíráním. Výhodou je poréznost laku, která při povrchovém barvení čoček funguje jako houba. [14, 16]



Obrázek 15: Tvrzení brýlových čoček – spin rating [14]

2.2.2.3 Další úpravy

Mezi další úpravy brýlových čoček patří aplikace antireflexní vrstvy, jejichž příkladem je nemožnost vidět uživateli brýlí do očí. Tyto vrstvy jsou však pórovité a mají tendenci k usazování prachu a jiných nečistot. Souvisí s tím tedy přidání další vrstev, např. hydrofobní, olejofobní či antistatické vrstvy. Zajímavá je též aplikace optifog proti zamlžování brýlových čoček. Výsledná čočka se tedy může skládat z mnoha vrstev, jak je vidět na obrázku 16.



Obrázek 16: Vrstvy brýlové čočky [14]

2.3 Automobilový průmysl

Polykarbonáty jsou všestranným materiálem pro řadu aplikací, největší zastoupení však mají právě v automobilovém průmyslu. Používají se např. pro konstrukci přístrojových desek, ale hlavní aplikace využívají především jejich optických vlastností, a proto se s nimi setkáme u světlometů či světlovodů, i v kombinaci s LED diodami.

2.3.1 Světlomety aut

S vývojem automobilů se současně vyvíjí i osvětlovací technika. Je důležité zvyšovat aktivní i pasivní bezpečnost, tedy především vidět a být viděn. K tomu mohou sloužit světlomety (Obr. 17), tedy zařízení primárně konstruovaná k osvětlení vozovky. Světlomet se skládá ze zdroje světla, kterým může být žárovka, výbojka nebo LED dioda, a především z reflektoru neboli odrazové plochy, která zajišťuje koncentraci světla v požadovaném směru. Dalšími částmi bývají clona a krycí sklo. Z polykarbonátů se vyrábí především krycí sklo a nověji i reflektorová část.



Obrázek 17: Konstrukce světlometu [17]

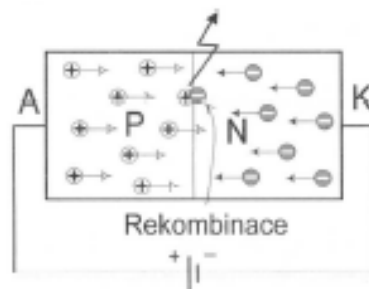
Existují různé typy světlometů, nejstarším je parabolický světlomet, který jako zdroj využívá klasickou žárovku. Může být buď jednoohniskový, nebo tvořený dvouohniskovou odrazovou plochou, kdy se docílí vyšší intenzity osvětlení. Pokročilejší jsou elipsoidní světlomety s malými rozměry a vysokým světelným tokem používané především jako světla do mlhy, dále světlomety s volnou odrazovou plochou nebo světlomety kombinované konstrukce. [17]

Předpokládá se, že automobilová skla z PC dalece převyšují veškeré nárazové požadavky specifické pro tvrzené sklo. Polykarbonát je jedinečný ve své schopnosti zůstat tažný při široké škále podmínek na rozdíl od dalších polymerů. Zkřehnutí nastává až s nepříznivou kombinací faktorů zahrnujících nahromadění napětí, fyzikální a termické stárnutí, dlouhodobé působení UV záření, povětrnostní působení a vystavení vlhkosti či působení chemických činidel. A právě kontakt se specifickými tekutinami či chemikáliemi po zpracování pod napětím může způsobit křehkost materiálu vůči nárazu. Následně stačí pár MPa k vyvolání mikrotrhlin či prasklin. Je tedy důležité si při výrobě dávat pozor na agresivní kapaliny či rozpouštědla. Nebo se problém někdy řeší nanášením ochranné vrstvy na bázi akrylátů či silikonů. [18]

Posledním vývojovým trendem jsou světlometry se zdrojem světla tvořeným LED diodami. LED zdroje světla pracují na principu projekčních světlometů, kde klasickou clonu nahradila usměrňovací plocha, která paprsky překlopí a zvýší tak světelný výkon a upřesní rozhraní světla a stínu. Nejrozšířenější využití mají jako svítidly pro denní svícení, které jsou charakteristické rozptýleným světelným tokem, netvoří tedy kužel jako u klasických světlometů. [17]

2.3.2 LED svítidla

Elektroluminiscenční dioda, zkratka LED z anglického Light Emitting Diode, je polovodičová součástka obsahující přechod PN, který emituje optické záření, je-li buzen průchodem elektrického proudu. Přiložením napětí v propustném směru dochází k průchodu nosičů elektrického náboje přes přechod PN a nastává rekombinace elektronů s děrami (Obr. 18). Elektrony se tak dostanou na vyšší energetickou hladinu, kterou dříve či později opustí, a vyzáří elektromagnetické kvantum. [19, 20]



Obrázek 18: PN přechod [20]

Polykarbonáty nabízí alternativu skla a PMMA pro LED svítidla, doplňující pevnost, účinnost a dlouhou životnost LED diod samotných. Využívají se jako čočky, kryty, trubice, difuzory a reflektory pro své optické vlastnosti a schopnost odolat vysokým teplotám. Polykarbonáty pomáhají vyřešit problémy se stále se zvyšujícími požadavky trhu. Je žádoucí vyšší životnost komponent, aby odpovídala životnosti LED modulů samotných, dále použití méně energie k dosažení stejného jasů, řešené částečným zvýšením transmise světla, a nakonec je potřeba tyto drahé moduly chránit proti nárazu.

Ačkoli PMMA a v menší míře i sklo byly tradičně pro LED optické aplikace používány, mají však nedostatky, kterým se PC vyhýbají. Akrylátové ani skleněné komponenty nedosahují tak výborných vlastností jako polykarbonáty. Důležitá je především jejich odolnost nárazu, povětrnostním vlivům i UV záření či zkřehnutí. Sklo naopak je velmi křehké a neposkytuje dostatečnou ochranu proti nárazu, PMMA zase nesplňuje požadavky na retardaci hoření.

LED diody generují teplo, které není plně odváděno chladiči. Výroba tepla vzrůstá kvůli vyššímu záření LED a také v důsledku miniaturizace výrobku ke snížení materiálových nákladů a splnění obchodních požadavků. Kvůli miniaturizaci jsou totiž LED diody umístěny blíže k dalším komponentům a také jsou zmenšeny chladiče, které pak nezvládají odvádět teplo. Provozní teplota LED se pohybuje kolem 80 – 90 °C, ale v důsledku již zmíněných skutečností se očekává zvýšení o 20 – 30 °C. PMMA se při teplotách nad 110°C již deformuje, ale PC si udržují tepelnou odolnost i nad 130 °C a jsou tedy vítaným řešením, protože si při těchto teplotách stále zachovávají jak optické tak i mechanické vlastnosti.

Polykarbonáty jsou také výhodné z důvodu zpracovatelských možností. Je možné je vstříkovat nebo vytlačovat, jsou schopné vytvořit složité tvary zahrnující i spojovací součásti. Sklo v této oblasti vykazuje značné limity. PC umožňuje vytvořit ostré rohy a zářezy, je vysoce rozměrově stabilní a není problém pro úsporu nákladů a redukci hmotnosti vyrobit tenkostěnné komponenty. U PMMA toto není možné, má nízké hodnoty rázové houževnatosti a sklon k prohýbání.

Zajímavou oblastí pro inovaci LED designu jsou právě automobilové světlomety. LED jsou používány pro speciální vylepšení osvětlení („andělské oko“) nebo zdůraznění světla („halo efekt“), také jako pásy pro denní svícení nebo mlhová světla. Všestranné polykarbonáty

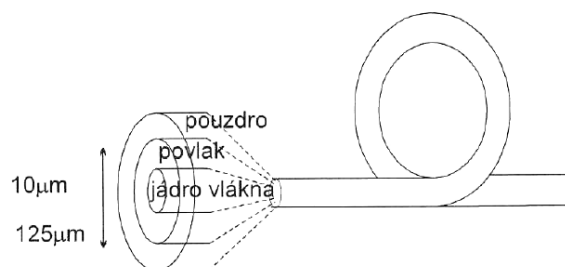
tak přispívají vysokou transmisí v kombinaci s odolností UV záření, rázovou houževnatostí a vysokou tepelnou odolností k osobitému designu osvětlení automobilů. Speciální polykarbonáty s vysokou odrazivostí se též používají na reflektory světlometů k maximalizaci jasů LED modulů bez potřeby sekundárního natírání či pokovování. Nabízí také možnost integrace reflektoru do LED modulu. [21]

Dalším zajímavým využitím polykarbonátu v souvislosti s LED aplikacemi je příprava plochého substrátu, který umožňuje vytvořit inovační, extrémně ploché LED lampy pro nové energeticky výkonné koncepční osvětlení. Speciálním rysem těchto LED lamp je plochý kruhový nebo čtvercový substrát z polykarbonátu o tloušťce 1,8 mm. Během vstřikování jsou do substrátu udělány drobné důlečky (1,4 mm široké a 1,2 mm hluboké), které ponosou nespočet malých LED diod. Všechny elektronické prvky, potřebné k provozu jako rezistory nebo spoje, jsou tenké natištěny na transparentní substrát. Je možné přidat mikrostruktury pro nasměrování světla. Světelné disky mohou být také namontovány s plochými pomocnými čočkami nebo spojovat optické systémy, které zaměřují nebo rozptylují světlo dle požadavků. [22]

2.3.3 Světlovody (optická vlákna)

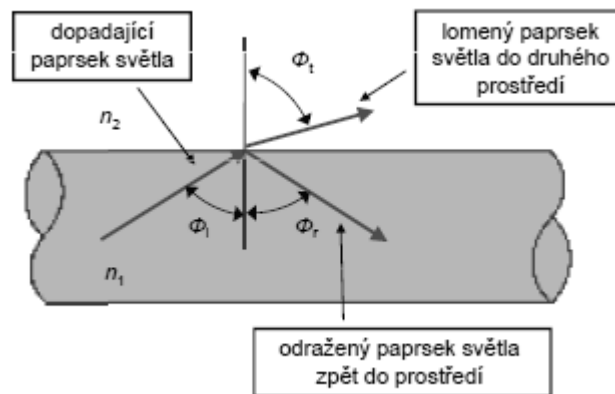
Světlovod je optické zařízení určené k vedení světla navázaného ze světelného zdroje k bodu nebo soustavě bodů s minimální ztrátou energie. Světlovody jsou častým optickým prvkem využívaným jak v exteriérovém, tak interiérovém osvětlení vozidla. Reprezentují signální světelné funkce, nejčastěji přední nebo zadní obrysové světlo.

Světlovody se vyrábí z opticky transparentních materiálů, přičemž v automobilovém průmyslu je využíván čirý plast, např. polykarbonát. Základem konstrukce optického vlákna je jádro pokryté povlakem (obalem). V některých případech bývá na obal nanášeno pouzdro, které zabraňuje možnosti mechanického poškození a tím znehodnocení vlákna (Obr. 19).



Obrázek 19: Konstrukce optického vlákna [23]

Vedení světla ve světlovodech je založeno na principu totálního odrazu světla na rozhraní dvou prostředí s rozdílnými indexy lomu (Obr. 20). Světlo navázané do světlovodu ze světelného zdroje, nejčastěji LED diody, se šíří ve formě tzv. modů (vidů), které si lze zjednodušeně představit jako paprsky. Ty se šíří pod různými úhly světlovodem. Pokud je jejich úhel větší než kritický a paprsek prochází z opticky hustšího prostředí (vyšší hodnota indexu lomu), nastává totální odraz. Pokud se podmínka totálního odrazu poruší, světlo je vyvázáno ven ze světlovodu směrem k pozorovateli. K úmyslnému vyvázáni se používá soustava zubů podél světlovodu, která změní dráhu paprsku a poruší tak podmínku totálního odrazu.



Obrázek 20: Princip světlovodů [24]

V případě světlovodů automobilů se hodnota indexu lomu materiálu pohybuje kolem hodnoty 1,5 (pro PC $n = 1,587$) a světlovod je obklopen vzduchem o hodnotě indexu lomu 1. [23, 24]

2.3.4 Referenční materiál

2.3.4.1 Tarflon

Tarflon je speciální polykarbonát vyráběný firmou Idemitsu (Japonsko). Jedná se o amorfni technický plast, vyvinutý již v roce 1969. Je navržen tak, aby měl vysoké optické, mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti. Díky mimořádnému vývoji se může pochlubit vysokou odolností proti nárazu, vynikající rozměrovou stabilitou a výbornou průhledností. Je k dispozici v mnoha jedinečných stupních tak, aby vyhovoval široké škále požadavků, firma Idemitsu nabízí více než 50 různých speciálně navržených typů.

Tarflon se nejen používá v celé řadě různorodých aplikací, ale zejména Tarflon LC1500 je nyní uznáván jako přední světový standard pro světlovodné části panelů LCD podsvícení nebo v automobilovém průmyslu. [25]

2.3.4.2 Výroba Tarflonů

Firma Idemitsu má vlastní patentovanou výrobu polykarbonátů. Proces je prováděn transesterifikací dihydroxysloučeniny a diesteru kyseliny uhličitě, které jsou vybírány ze stanovených skupin sloučenin. Reaktor, ve kterém výroba probíhá, je vyroben z kovového materiálu, který obsahuje alespoň jeden člen ze skupiny kovů Fe, Cr, Mo, Ni a Cu. Zvláště pak je specifickými procesy řízeno množství vody a kyslíku v reaktoru pod určitou hranicí a též množství zbytkových kovů ve výsledném polykarbonátu. Z těchto důvodů mají polykarbonáty firmy Idemitsu jak vynikající tepelnou odolnost a odolnost proti vodě, tak především barevný tón a transparentnost. [26]

2.3.4.3 Náhrada Tarflonů

Náhradou „Tarflonů“ by mohl být polykarbonát CALIBRE 301-58LT firmy Styron. Už nyní je používán v LED optických aplikacích nebo jako světlovod a podle materiálového listu nabízí vysokou čistotu, vysoký průtok pro vstřikování a zejména vysokou propustnost světla. Uvádí transmissi větší než 90%, čímž by „Tarflony“ mohl překonat. Bylo by ovšem nutné deklarované vlastnosti ověřit charakterizací materiálu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 CÍL PRÁCE

Cílem experimentální části práce je zkoumání a porovnání vlastností různých druhů polykarbonátů a dále prozkoumání souvislostí mezi jednotlivými vlastnostmi. Jako srovnávací materiál byl zvolen Tarflon LC1500, který je velmi často využíván pro výrobu světlovodných částí, podsvícení LCD panelů, či opticky aktivních částí světlometů v automobilovém průmyslu. Zajímá nás tedy, jestli se některý z dalších typů polykarbonátů bude schopen vyrovnat vlastnostem Tarflonu LC1500, nebo jej dokonce předčí.

Vedle referenčního materiálu Tarflon LC1500, byl charakterizován Tarflon LC1700 od stejné firmy Idemitsu, ovšem s odlišnou molekulovou hmotností. Od firmy Bayer byly vybrány dva typy polykarbonátů, opět každý s jinou molekulovou hmotností - Makrolon AL2447 a Makrolon AL2647 a nakonec Lexan LS1 firmy Sabic.

Experimentální část je tedy zaměřena na zpracovatelské vlastnosti materiálů, zkoumané pomocí rotačního viskozimetru. Byla také charakterizována molekulová hmotnost jednotlivých materiálů na základě gelové permeační chromatografie. V závěru jsme se vzhledem k transparentnosti polykarbonátů a jejich častému využití v aplikacích, kde je jejich transparentnost důležitá, zaměřili pomocí spektrofotometrických metod na charakterizaci optických vlastností.

4 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍHO MATERIÁLU

Všechny referenční materiály byly dodány v podobě granulátu v průsvitných pytlích. Pro každé formování z taveniny, a tedy zpracování polykarbonátů, je podmínkou dostatečná suchost materiálu. Předsušení má rozhodující význam, poněvadž polykarbonáty reagují v tavenině již se stopami vody za snížení molekulové hmotnosti. Vzhledem se reakce s vodou může projevit např. jako malé bublinky na povrchu výrobku. Nejprve tedy bylo provedeno vysušení materiálů podle instrukcí nalezených v materiálových listech. Sušení probíhalo ve vakuové sušárně Vacucell (Obr. 21) při teplotě 120 °C po dobu 4 hodin. Dalším krokem bylo vylisování různě tlustých destiček (2 a 6 mm). Pracovalo se na ručním lisu při teplotě 260 °C a bylo potřeba s vysušeným materiálem pracovat velmi opatrně a především rychle, aby nestihl opět nasát vzdušnou vlhkost. Po vylisování a zchlazení destiček se z nich následně vyřezávala různá tělíska dle požadavků testovací techniky.



Obrázek 21: Vakuová sušárna Vacucell

5 ZPRACOVATELSKÉ VLASTNOSTI

Tato část charakterizace materiálů byla zaměřena na popis tokových vlastností přímo souvisejících se zpracovatelností polymerních tavenin, kdy je pro nás důležité si definovat, jak ve zpracovatelském procesu materiály „tečou“. Dále nás zajímá odezva materiálu na zatížení, tedy proces jeho možné deformace.

5.1 Viskozita

Tokem a deformací za toku se zabývá nauka zvaná reologie. Základní veličinou charakterizující tokové chování je viskozita. Viskozita je fyzikální veličina udávající poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění kapaliny. Charakterizuje vnitřní tření, určuje tedy míru vnitřního odporu materiálu vůči vnějšímu zatížení (odpor proti toku). Závisí především na tepelném pohybu a přitažlivých silách mezi částicemi. Tuto viskozitu označujeme jako dynamickou a její jednotkou je Pa.s.

Platí Newtonův zákon viskozity:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

kde: τ je tečné napětí, dv/dy označuje gradient rychlosti ve směru kolmém na rychlost a η je právě součinitel viskozity neboli dynamická viskozita.

Podíl dynamické viskozity a hustoty dané kapaliny se značí jako součinitel kinematické viskozity, též kinematická viskozita.

Platí tedy vztah:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

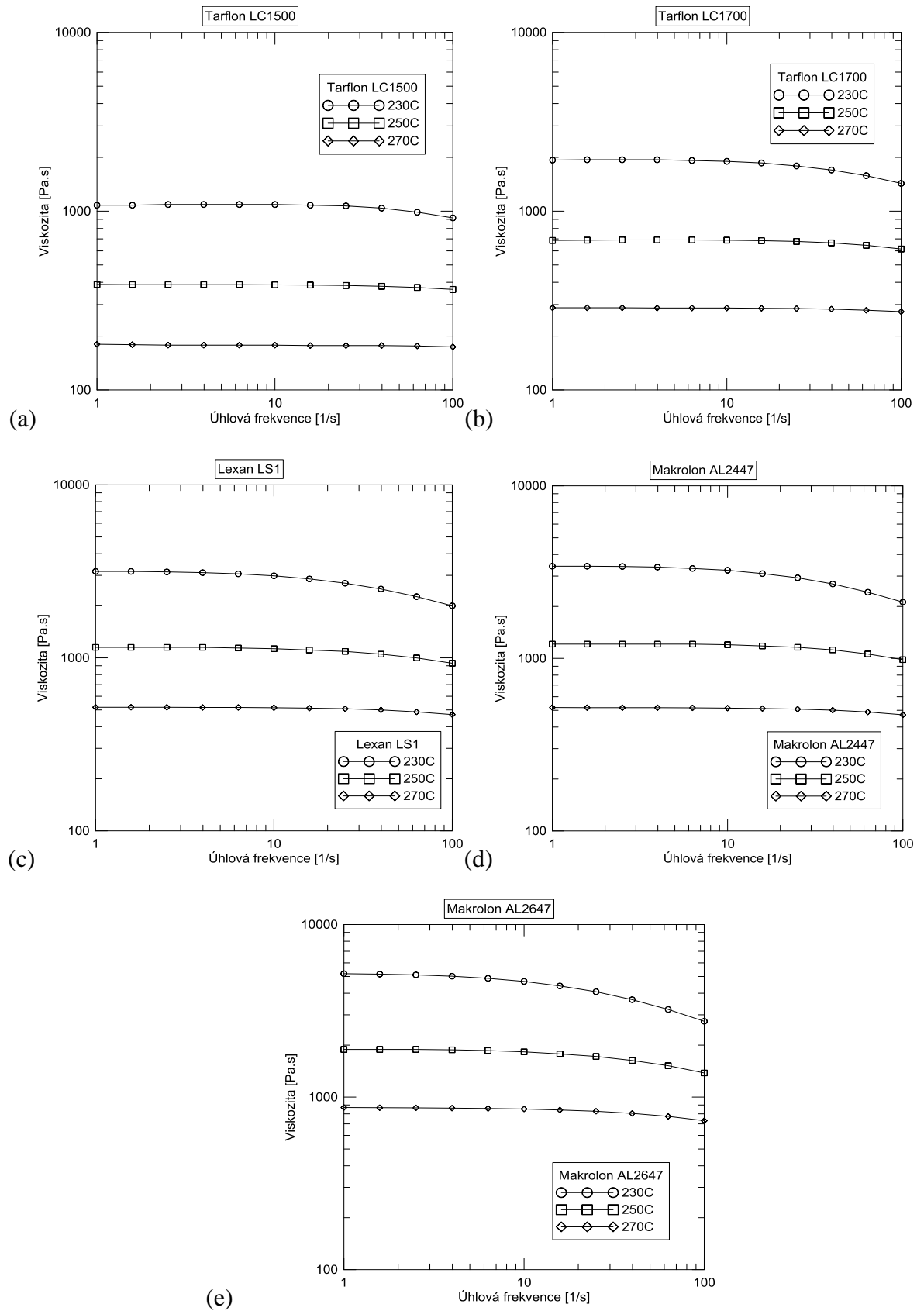
kde: ν je kinematická viskozita, η značí dynamickou viskozitu a ρ je hustota látky. [27]

Pro výzkum byl použit rotační viskozimetr Anton-Paar MCR 502 (Obr. 22), umožňující charakterizovat reologické chování širokého spektra materiálů a to nejen pomocí viskozity, ale i dalších veličin, např. elastického a ztrátového modulu. Pracovní část viskozimetru tvoří dvě části geometrie – pohyblivá (rotor) a statická (stator), mezi kterými je umístěn zkoušený materiál. Obě části geometrie jsou souosé, použitá konfigurace byla deska-deska. Přístroj pak vyhodnotí veličiny na základě úhlové rychlosti rotující části geometrie a kroučícího momentu.



Obrázek 22: Rotační viskozimetr

Samotné měření pak probíhalo s kruhovými tělisky o tloušťce 2mm a průměru 25mm při třech různých teplotách (230 °C, 250 °C, 270 °C) a při různých úhlových frekvencích, čímž bylo dosaženo různého zatížení materiálu.



Obrázek 23: Srovnání viskozity při různých teplotách pro Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LS1 (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e).

Z grafů pak můžeme vyčíst ustálenou viskozitu η_0 [Pa.s] a porovnat ji mezi materiály při daných teplotách:

Tabulka 1: Srovnání viskozity jednotlivých materiálů

η_0 [Pa.s]	230 °C	250 °C	270 °C
<i>Tarflon LC1500</i>	1090	388	178
<i>Tarflon LC1700</i>	1940	690	288
<i>Lexan LS1</i>	3140	1150	518
<i>Makrolon AL2447</i>	3420	1210	518
<i>Makrolon AL2647</i>	5200	1890	870

Z výsledků (Obr. 23 a Tab. 1) je patrné, že Tarflony mají obecně menší viskozitu a tedy lépe tečou než ostatní polykarbonáty. Je zajímavé, že Lexan LS1 a Makrolon AL2447 vykazují podobné chování a svou roli hraje i molekulová hmotnost, když porovnáme materiály stejné značky, Tarflon LC1500 s Tarflonem LC1700 a Makrolon AL2447 s Makrolonem AL2647. V praxi je výhodná právě menší viskozita, která zajišťuje dobré zatečení do formy, což značně usnadňuje zpracování materiálu. Dále je jasné, že s rostoucí teplotou viskozita klesá, což je způsobeno větší tepelnou energií molekul a v důsledku toho zvýšení jejich pohyblivosti.

5.2 Visko-elastické chování

Polymery jsou látky obecně viskoelastické, jejich odpor proti deformaci vykazuje speciální chování, kdy se zaráz projevují elastická a viskózní složka děje. Elastická složka je v tomto případě charakterizována elastickým modulem a řídí se Hookovým zákonem popisujícím pružnou (vratnou) deformaci materiálu působením síly. Říká, že deformace je přímo úměrná napětí materiálu:

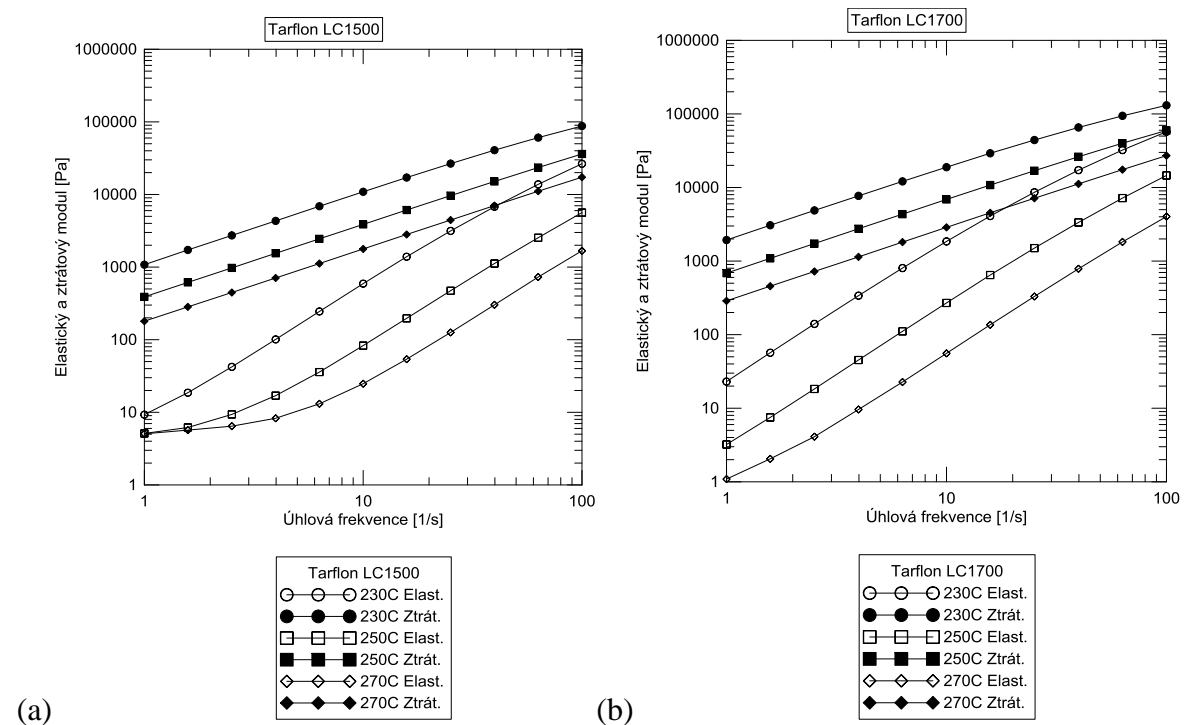
$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \tag{3}$$

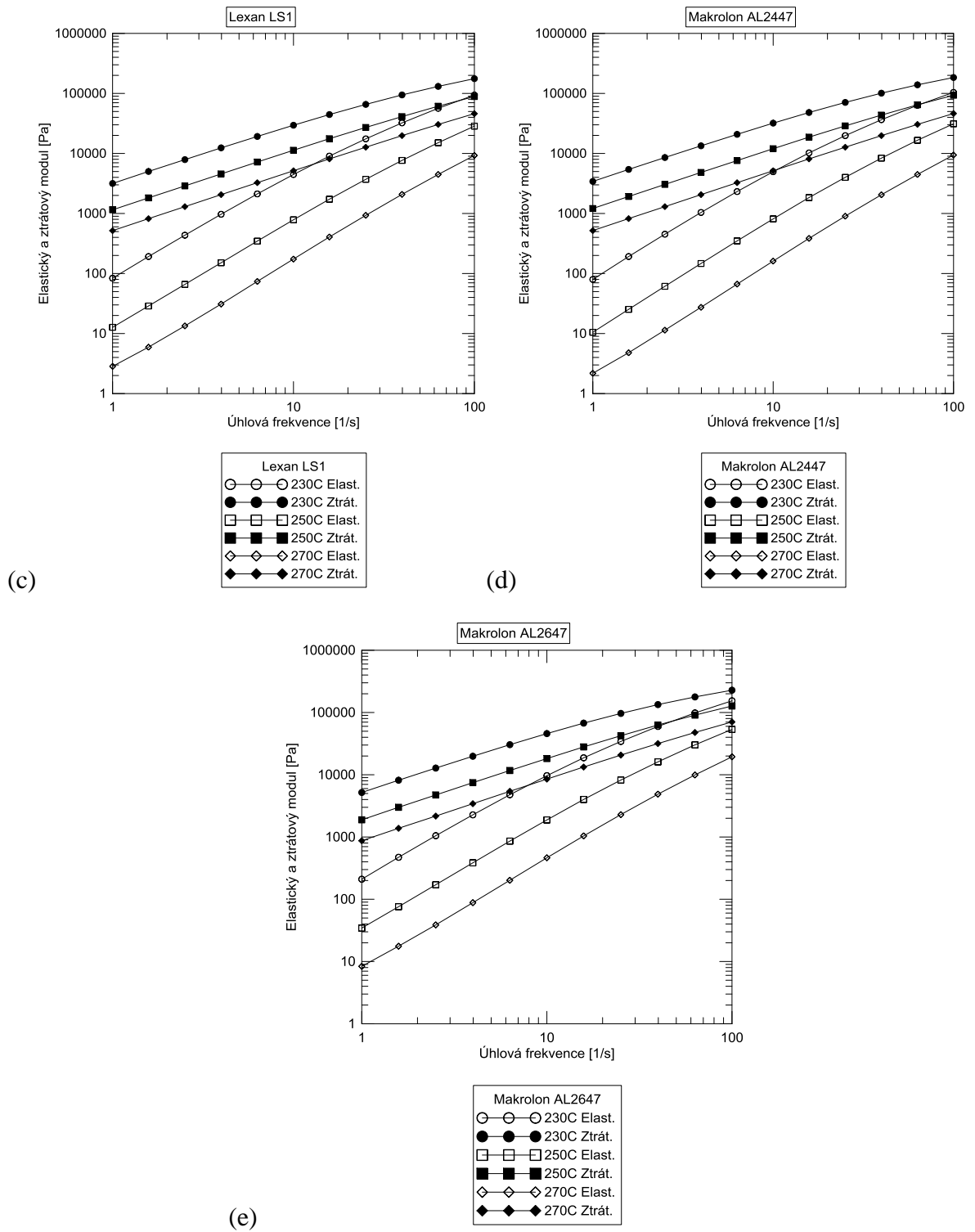
kde: ϵ značí deformaci (poměrné prodloužení), σ je mechanické napětí a E označuje Youngův modul charakterizující daný materiál.

Naopak viskózní složku popisuje ztrátový modul, který se řídí Newtonovým zákonem a říká, že frikční odpor závisí jen na rychlosti deformace. Jedná se o zcela nevratný proces, kdy se veškerá vykonaná práce změní na teplo:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \tag{4}$$

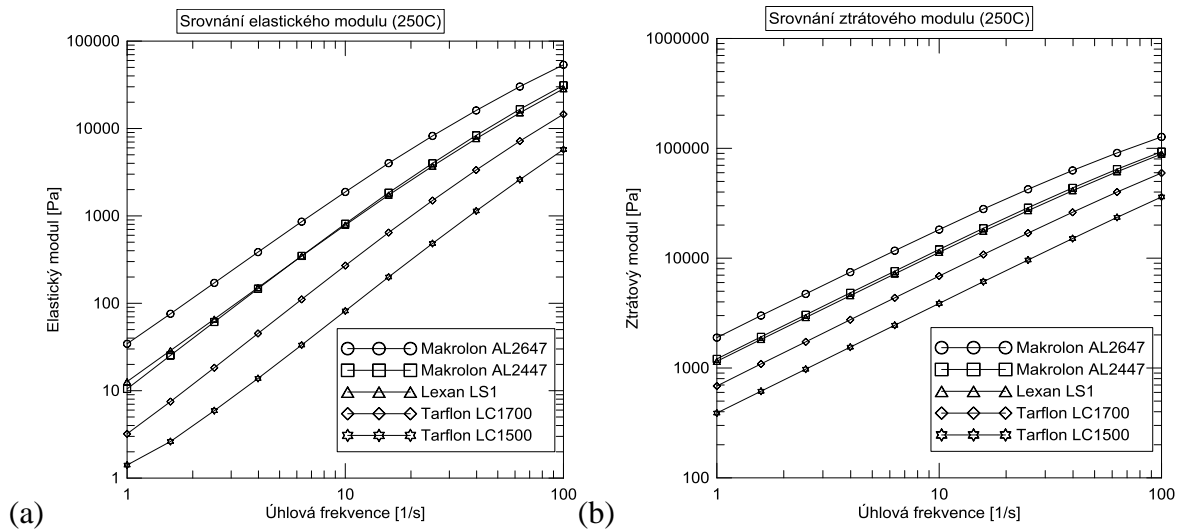
kde: σ značí napětí, η je viskozita a $\dot{\gamma}$ označuje rychlost smykové deformace.[28]





Obrázek 24: Srovnání elastického a ztrátového modulu při různých teplotách pro Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LS1 (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e).

Polymerní materiály se tedy nachází někde mezi těmito dvěma extrémy, jak vyplývá i z grafů (Obr. 24). Ve všech případech pak převažuje ztrátový modul a polykarbonáty tak projevují spíše viskózní chování po vystavení napětí. Všechny typy materiálu mají podobný trend a vykazují srovnatelnou teplotní citlivost ztrátového i elastického modulu.



Obrázek 25: Srovnání elastického (a) a ztrátového (b) modulu mezi materiály při teplotě 250 °C.

Ze srovnání elastického a ztrátového modulu mezi jednotlivými materiály (Obr. 25) vždy nejvyšší hodnoty vykazuje Makrolon AL2447. To je způsobeno vysokou molekulovou hmotností oproti ostatním materiálům, jak bude objasněno později.

6 MOLEKULOVÁ HMOTNOST

V důsledku teoretické přímé souvislosti mechanických vlastností a viskozity s molekulovou hmotností, byla tato definována pomocí gelové permeační chromatografie. Tato metoda je založena na separaci molekul právě podle jejich molekulové hmotnosti, tvaru a velikosti. Základem je stacionární fáze – gel, jehož vlákna jsou zesíťovaná a tvoří molekulární síto. Mobilní fází je rozpouštědlo. Molekuly pak opouštějí kolonu v pořadí snižující se molekulové hmotnosti, neboť molekuly větší než póry v gelu nemohou penetrovat a opouští kolonu rozpuštěny v mobilní fázi ihned, kdežto malé molekuly prostoupí do gelových částic a kolonu opouští až s celkovým objemem.

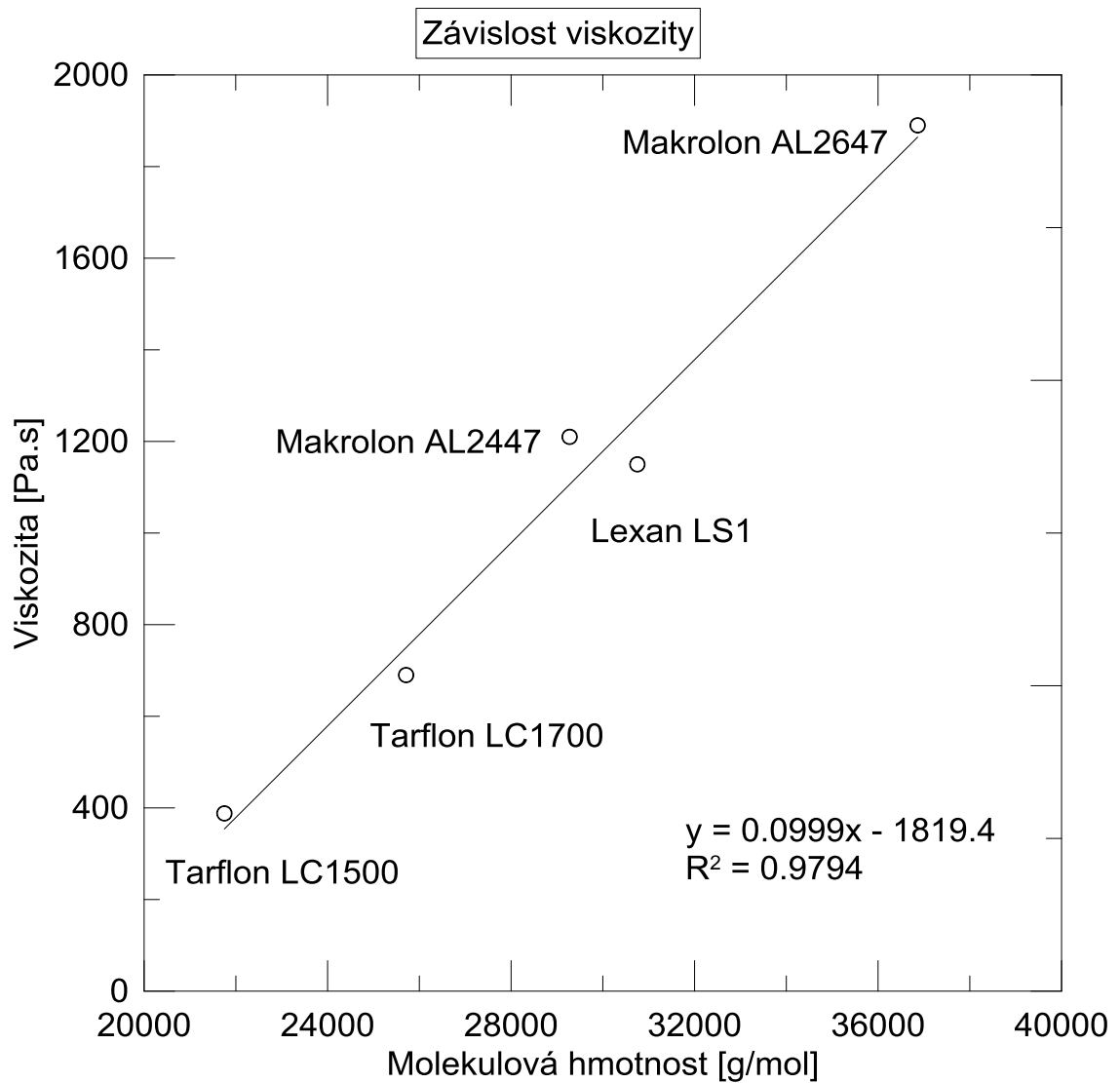
Při měření byl použit gelový permeační chromatograf HT-GPC 220 (Obr. 26) s duálním detekčním systémem (index lomu a viskozitní detektory) schopný analyzovat jak průměrnou molekulovou hmotnost, tak i její distribuci a změny v průběhu testování. Vzorky polykarbonátů, ve formě drobných odřezků o celkové hmotnosti řádově v miligramech, byly přes noc rozpuštěny v tetrahydrofuranu (mobilní fáze) a samotná analýza pak probíhala při 40 °C dle již zmíněného principu.



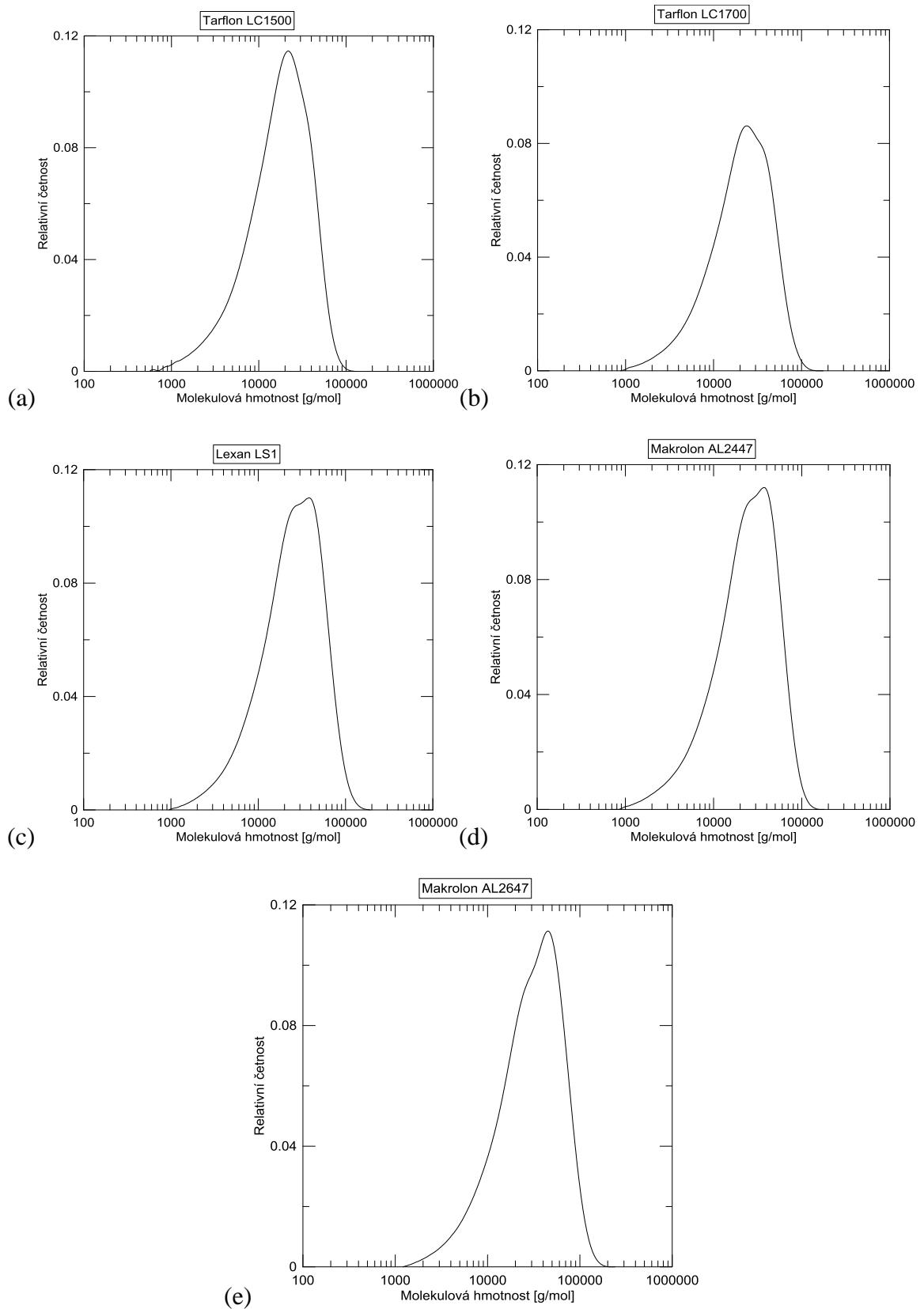
Obrázek 26: Gelový permeační chromatograf

Tabulka 2: Srovnání průměrné molekulové hmotnosti

	M_w [g/mol]
<i>Tarflon LC1500</i>	21 750
<i>Tarflon LC1700</i>	25 711
<i>Lexan LS1</i>	30 753
<i>Makrolon AL2447</i>	29 276
<i>Makrolon AL2647</i>	36 863



Obrázek 27: Závislost viskozity na molekulové hmotnosti (teplota 250 °C).



Obrázek 28: Distribuční křivky materiálů Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LS1 (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e).

Byla zjištěna molekulová hmotnost jednotlivých materiálů (Tab. 2) a následně ověřena souvislost mezi viskozitou a molekulovou hmotností (Obr. 27). Viskozita s molekulovou hmotností roste a to přímo úměrně, což patrně souvisí se vzájemným narůstajícím zapletením polymerních řetězců. Materiály typu Tarflon mají obecně menší molekulovou hmotnost než ostatní materiály, což se odráží i na dalších vlastnostech. Dále bylo vysvětleno podobné chování materiálů Makrolon AL2447 a Lexan LS1, oba mají téměř shodnou molekulovou hmotnost i její distribuci. Pokud si distribuční křivky (Obr. 28) prohlédneme podrobněji, zjistíme, že vykazují bimodální chování. Křivka je tvořena jakoby dvěma píky, což se projeví jako zub. V materiálu jsou pak ve velkém množství zastoupeny jak řetězce o nižší molekulové hmotnosti, které mohou sloužit třeba jako mazání, tak řetězce s vysokou molekulovou hmotností, které zajišťují dobré mechanické vlastnosti a významně se podílí na celkové molekulové hmotnosti. Záleží pak také na postavení těchto píků, u materiálů typu Tarflon se nacházejí více vlevo, tedy u nižších hodnot molekulové hmotnosti, kdežto u ostatních materiálů více vpravo. Je zřejmé, že se to odráží jak na tokových, tak třeba i na některých mechanických vlastnostech. Bimodální charakter může být dán např. procesem výroby polykarbonátů.

7 OPTICKÉ VLASTNOSTI

Transparentnosti polykarbonátů se využívá v řadě aplikací, příkladem může být automobilový průmysl (světlomety aut) či osvětlovací technika obecně. Tato část je proto zaměřena na hodnocení optických vlastností, konkrétně prostupu světla materiálem. Postupně byla stanovena jak celková transmitance materiálu, tak i její změny v průběhu světelného spektra. U vybraných materiálů byl pokus proveden i s větší tloušťkou vzorku, aby se lépe vystihly rozdíly mezi nimi. Vzorky byly vyřezávány z vylisovaných destiček do tvaru obdélníků o rozměrech přibližně 5 x 2,5 cm.

Molekuly mají schopnost pohlcovat elektromagnetické záření pouze určitých vlnových délek. Je to dáno tím, že mohou existovat v určitých kvantových stavech, které se liší obsahem energie. Jestliže má molekula přejít ze stavu s nižší energií do stavu s energií vyšší, musí absorbovat záření o frekvenci, která odpovídá rozdílu energií mezi energetickými hladinami obou kvantových stavů. Principem je vztah:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

kde: E je energie, h značí Planckovu konstantu, f je frekvence, c je rychlost světla ve vakuu a λ označuje vlnovou délku.

Při absorpčním měření je ze vstupujícího toku záření část absorbována vzorkem a v ideálním případě zbytek projde a je zaznamenán jako vystupující zářivý tok. Podíl zářivého toku vystupujícího a vstupujícího je pak nazýván transmitance neboli propustnost.

Pro stanovení celkové transmitance materiálů byl použit spektrofotometr Color i5 (Obr. 29). Jelikož se jedná o jednopaprskový stroj, který měří pouze vystupující tok záření, je třeba provést dvě měření. Vedle měření vlastního vzorku je nutno změřit nejprve srovnávací pokus s použitím slepého vzorku, kdy nedochází k absorpci, tedy transmitance je sto-procentní. Vyhodnocení pak nastává srovnáním těchto dvou měření.



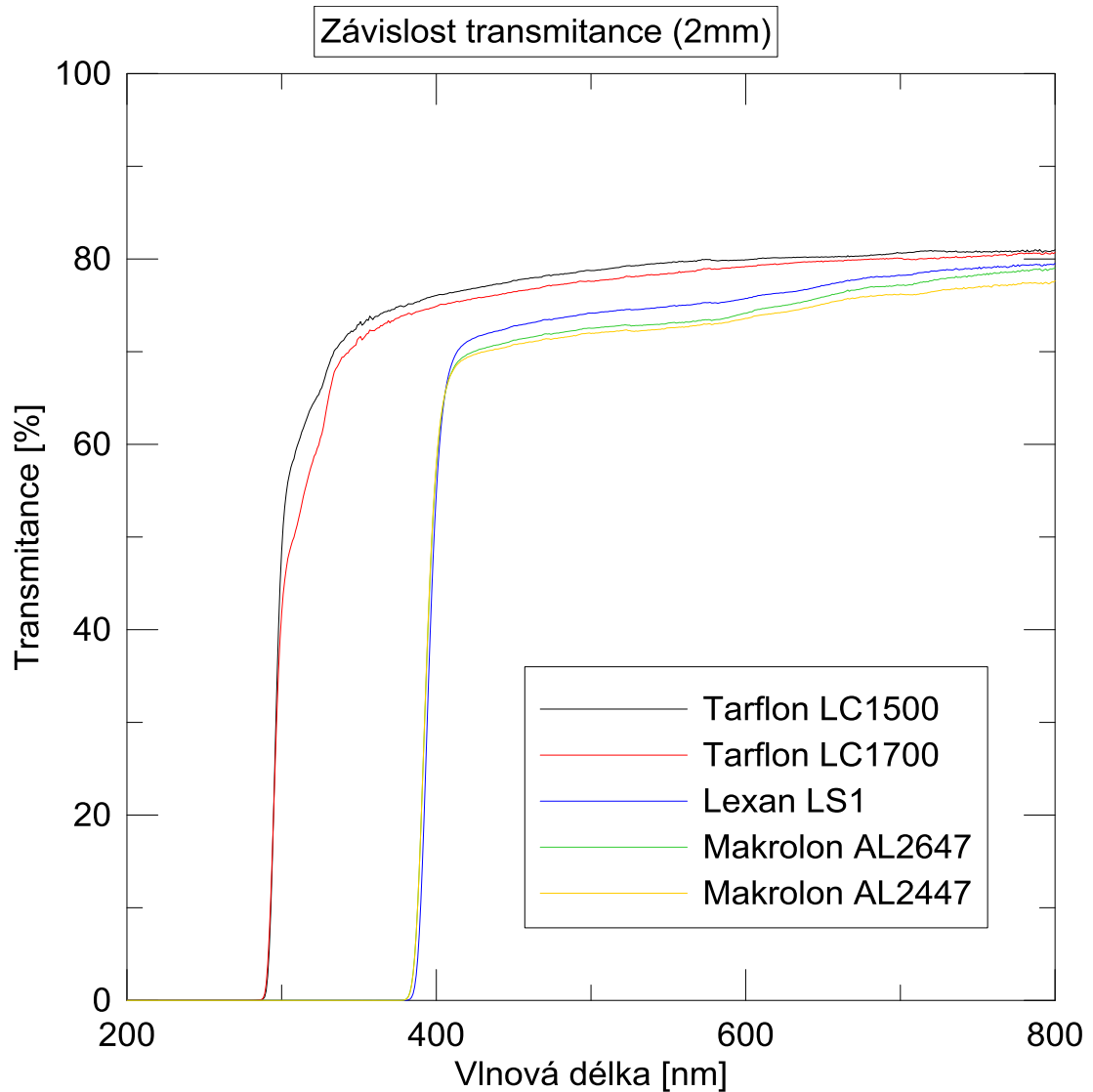
Obrázek 29: Spektrofotometr Color i5

Tabulka 3: Srovnání celkové transmittance vzorků

Transmittance [%]	<i>2mm</i>	<i>6mm</i>
<i>Tarflon LC1500</i>	90,0	90,2
<i>Tarflon LC1700</i>	90,1	89,8
<i>Lexan LS1</i>	89,0	87,3
<i>Makrolon AL2447</i>	88,8	/
<i>Makrolon AL2647</i>	88,2	87,6

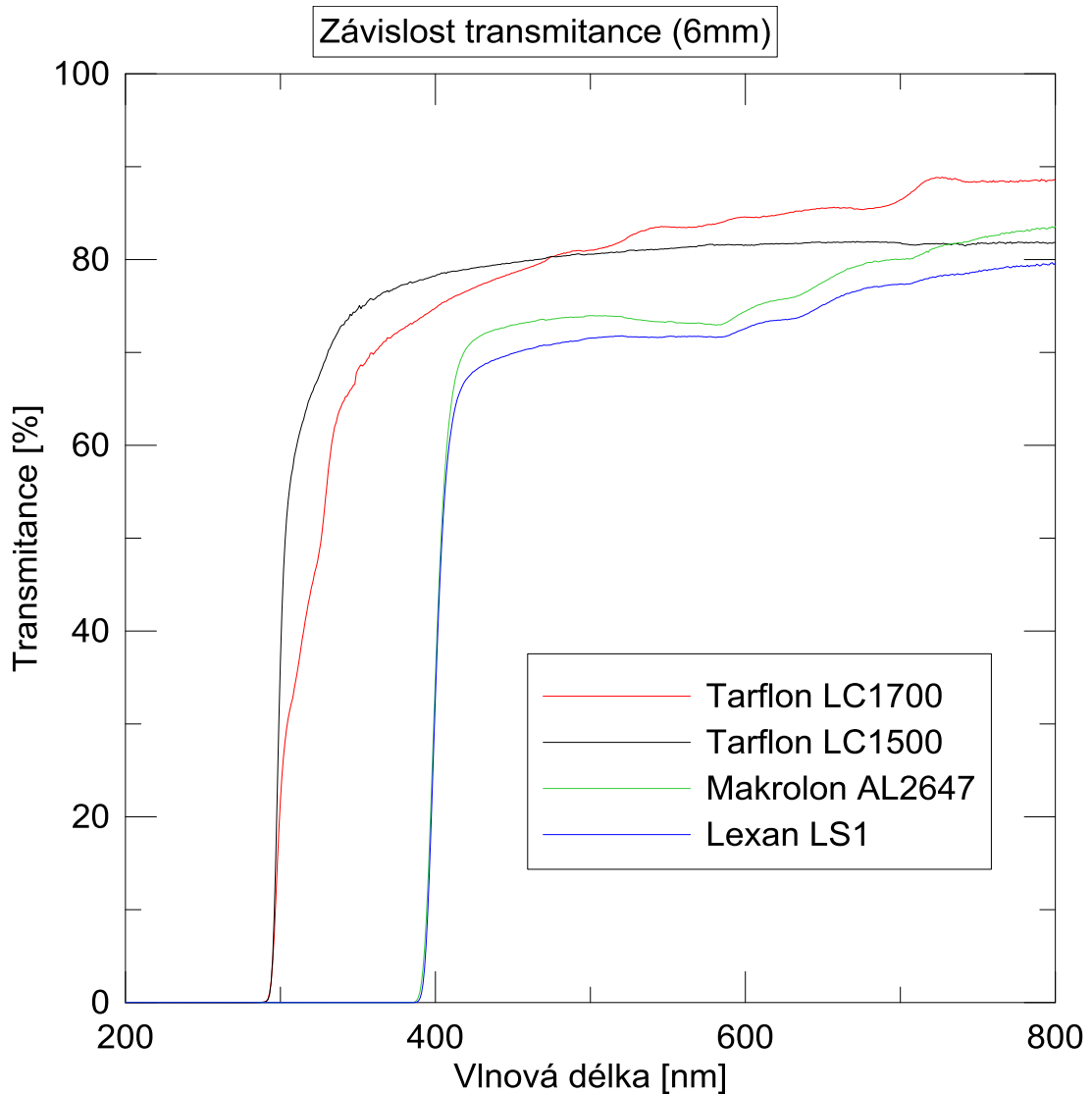
Z výsledků (Tab. 3) vyplývá obecně vyšší transmittance materiálu typu Tarflon a tedy lepší optická vlastnost oproti ostatním materiálům. Tuto vlastnost si zachovávají i při větší tloušťce materiálu, kdy u ostatních transmittance klesá.

Pro srovnání závislosti transmittance na vlnové délce byl použit UV-VIS spektrometr Cary 300 Conc - Varian. Pracuje podobně jako předešlý spektrofotometr, avšak bez samostatného měření slepého vzorku, neboť se jedná o stroj dvoupraskový. Tento přístroj je schopen vykreslit průběh transmittance v rozsahu vlnových délek ultrafialového a viditelného spektra, tedy 200-800nm.



Obrázek 30: Srovnání závislosti transmittance na vlnové délce pro vzorky tloušťky 2mm.

Z obrázku 30 lze vidět, že oba Tarflony mají stejný trend a více pohlcovat světlo začínají až kolem 300 nm vlnové délky. Nepatrně vyšší hodnoty transmittance však vykazuje Tarflon LC1500. Co se týče ostatních materiálů, jsou si opět velmi podobné. Hodnoty propustnosti jsou u nich menší než v případě Tarflonů a s úplnou absorpcí světla začínají už na 400 nm vlnové délky.



Obrázek 31: Srovnání závislosti transmittance na vlnové délce pro vybrané vzorky tloušťky 6mm.

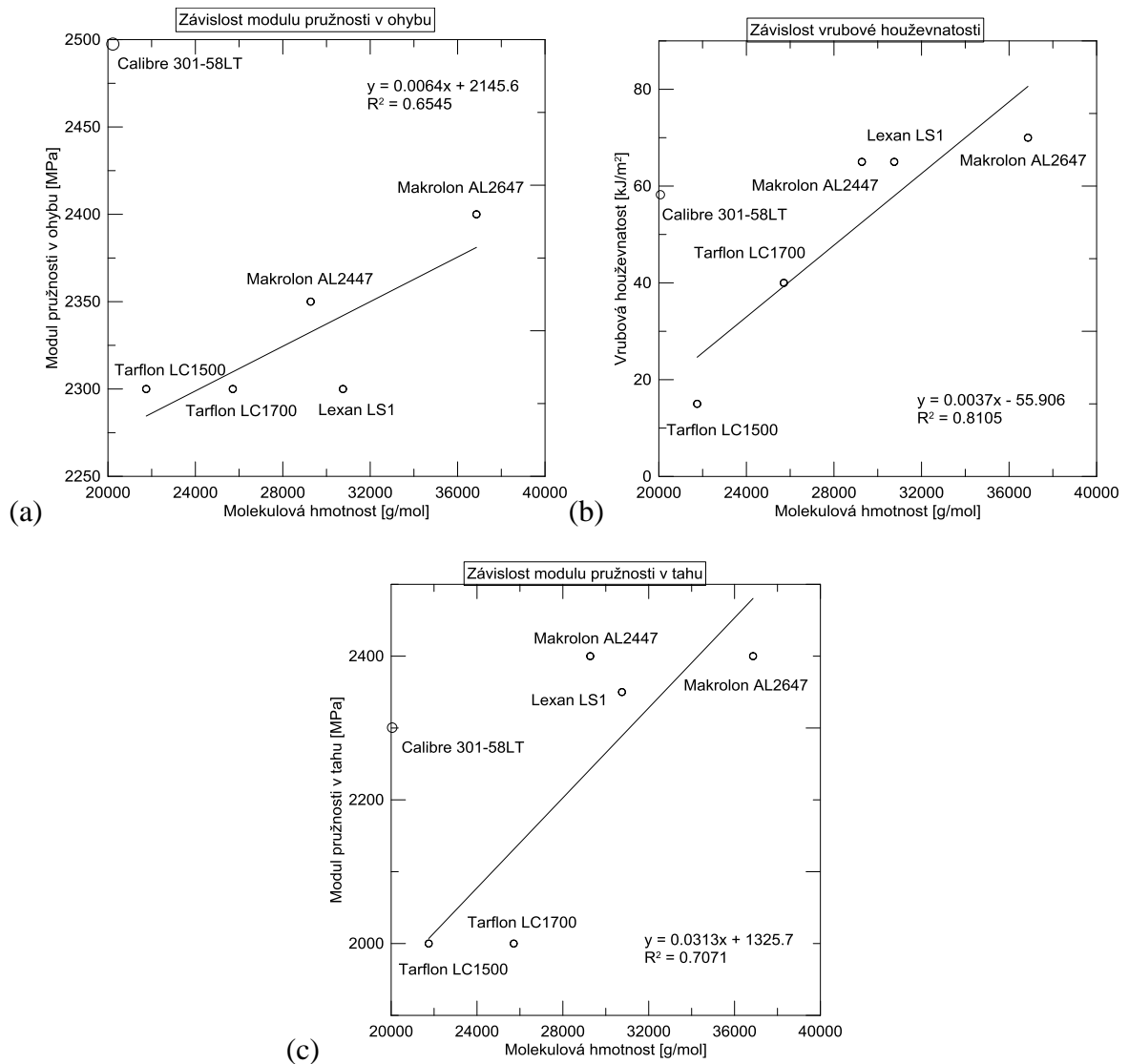
Z grafu (Obr. 31) je jasně patrné, že Tarflon si optické vlastnosti zachovává i při větší tloušťce vzorku. Ostatní materiály se sice kolem 800 nm přibližně rovnají transmittanci Tarflonu, avšak dále klesají podobně jako v předešlém případě. Zvláště výrazný je pak pokles transmittance přibližně v polovině viditelného spektra. V tomto případě dokonce Tarflon LC1700 vykazuje při vyšších vlnových délkách vyšší hodnoty transmittance než Tarflon LC1500.

8 MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Tabulka 4 zachycuje některé mechanické vlastnosti materiálů, které sice nebyly předmětem experimentálního srovnání, ale pro doplnění byly převzaty z materiálových listů jednotlivých materiálů. K referenčním materiálům zde byl pro porovnání připojen i materiál Calibre 301-58LT firmy Styron, který byl vybrán jako možná náhrada materiálu Tarflon.

Tabulka 4: Srovnání mechanických vlastností

	<i>Modul pružnosti v ohybu [MPa]</i>	<i>Pevnost v ohybu [MPa]</i>	<i>Napětí na mezi kluzu [MPa]</i>	<i>Vrubová houževnatost [kJ/m²]</i>	<i>Deformace při přetržení [%]</i>	<i>Modul pružnosti v tahu [MPa]</i>
<i>Tarflon LC1500</i>	2300	90	65	15	80	2000
<i>Tarflon LC1700</i>	2300	90	65	40	95	2000
<i>Lexan LSI</i>	2300	90	63	65	100	2350
<i>Makrolon AL2447</i>	2350	98	66	65	>50	2400
<i>Makrolon AL2647</i>	2400	98	67	70	>50	2400
<i>Calibre 301-58LT</i>	2500	100	60	58	60	2300



Obrázek 32: Závislost modulu pružnosti v ohybu (a), vrubové houževnatosti (b) a modulu pružnosti v tahu (c) na molekulové hmotnosti.

Molekulová hmotnost materiálu Calibre 301-58LT byla neznámá, proto byly hodnoty jeho mechanických vlastností umístěny vždy na okraj grafu.

Na obrázku 32 lze v některých případech pozorovat lehký lineární trend růstu vlastností s rostoucí molekulovou hmotností, ale není to pravidlem. Naopak některé vlastnosti jsou u všech materiálů přibližně stejné. Obecně lze říci, že modul pružnosti v ohybu je nejvyšší u materiálu Calibre 301-58LT, ale vysoké hodnoty vykazují i materiály typu Makrolon. U závislosti vrubové houževnatosti je na tom většina materiálů stejně, jen Tarflon LC1500 zaostává. Modul pružnosti v tahu je opět nejhorší pro materiály typu Tarflon, i když rozdíl není tak markantní, ostatní materiály mají podobně vysoké hodnoty.

ZÁVĚR

V předkládané práci byly na základě molekulových hmotností polymerních řetězců testovaných polykarbonátů, jejich zpracovatelských, optických a mechanických vlastností porovnány vybrané typy polykarbonátů se zvoleným referenčním srovnávacím materiálem, za který byl vybrán Tarflon LC1500 japonské firmy Idemitsu.

Nejprve byly charakterizovány visko-elastické vlastnosti jednotlivých testovaných materiálů. S ohledem na skutečnost, že pro zpracovatelské procesy jsou obecně vhodnější materiály s nižší viskozitou, kdy materiál např. lépe „teče“ do formy, se z testovaných typů zdají být nejvhodnější Tarflony. Definované vyšší hodnoty elastického modulu vůči ztrátovému, které byly pozorovány u všech testovaných materiálů, potvrdily převládnutí tokových charakteristik reologických vlastností, přičemž nejvyšších hodnot dosahoval Makrolon AL2647.

Pomocí gelové permeační chromatografie byly stanoveny distribuční křivky molekulových hmotností testovaných materiálů. Nejvyšších hodnot dosáhly Markolony a Lexan, přičemž Makrolon AL2447 a Lexan LS1 měly distribuční křivky velmi podobné. Stanovením molekulových hmotností testovaných materiálů byly objasněny některé pozorované rozdíly mezi tokovými a mechanickými vlastnostmi (zejména vrubovou houževnatostí) testovaných materiálů. Zatímco nízké hodnoty molekulových hmotností souvisely s nízkými hodnotami viskozity a vrubové houževnatosti, u vyšších molekulových hmotností byly v přímé úměře definovány i vyšší hodnoty tokového a mechanického chování.

Co se týče optických vlastností, výrazně lépe jsou na tom materiály typu Tarflon. Nejen že mají nejvyšší celkovou transmitanci, ale její hodnoty si v průběhu světelného spektra udržují do nižších vlnových délek než ostatní materiály a to i při větší tloušťce vzorku.

V případě, že se zaměříme např. na automobilový průmysl, konkrétně na světlomety aut, tak nás ani tolik nezajímají odlišnosti v modul pružnosti v ohybu či tahu, ale z vybraných vlastností je to především vrubová houževnatost. Z tabulky 4 je patrné, že vrubová houževnatost roste se zvyšující se molekulovou hmotností. Lepší by tedy z hlediska mechanických vlastností byly Makrolony nebo Lexan. Nicméně i když tyto materiály mají vyšší mechanické vlastnosti, mají i vyšší viskozitu a nevykazují tak dobré optické vlastnosti jako Tarflony. Pokud bychom tedy chtěli zachovat výbornou transmitanci a

zároveň mít lepší mechanické vlastnosti, vhodným řešením by mohla být náhrada referenčního Tarflonu LC1500 Tarflonem LC1700. Ten nabízí při stejné nebo dokonce lepší transmitanci a jen o něco vyšší viskozitě téměř trojnásobnou hodnotu vrubové houževnatosti, která se pomalu blíží hodnotě ostatních srovnávaných materiálů. Další alternativu představuje materiál Calibre 301-58LT firmy Styron. Materiálový list uvádí transmitanci vyšší než 90 % a velmi vysoké hodnoty mechanických vlastností. Jedná se ovšem jen o hypotetickou náhradu, veškeré tabulkově deklarované vlastnosti by bylo potřeba experimentálně ověřit stejně jako u ostatních materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Polykarbonát – materiál zlepšující život více než 60 let* [online]. [cit. 2015-05-16]. Dostupné z: <http://www.bayer.cz/cs/materialscience/pcs/historie-polykarbonatu/>
- [2] *Polykarbonát, historie a současnost* [online]. [cit. 2015-05-16]. Dostupné z: <http://www.zastreseni-bazenu-akce.cz/polykarbonat-historie-souasnost/>
- [3] MLEZIVA, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [4] PEACOCK, A. J a A. R CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006, xix, 397 s. ISBN 978-344-6222-830.
- [5] THOMAS, Sabu a P. M., Visakh P. M., VISAKH. *Handbook of engineering and specialty thermoplastics*. Hoboken: Wiley, c2011, xxi, 538 s. ISBN 978-0-470-63926-9.
- [6] KINCL, Jaromír, Miroslav ŠRÁMEK a Antonín PÁNEK. *Polykarbonáty*. [Vyd. 1.]. Praha: Státní nakl. technické literatury, 1966, 159 s.
- [7] GREMLICA, M. *Polymerní materiály na bázi polykarbonátů pro použití v automobilovém průmyslu*. Diplomová práce. FT UTB: Zlín, 2012
- [8] MĚŘÍŇSKÁ, D. *Přednášky k předmětu Zpracovatelské inženýrství polymerů*, FT UTB: Zlín, 2014
- [9] *Polykarbonát v České republice: Významný přispěvatel k ekonomice a kvalitě života v zemi* [online]. [cit. 2015-03-21]. Dostupné z: http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/CZ_cz_Socio-economic%20contribution.pdf
- [10] *Medical applications of polycarbonate* [online]. [cit. 2014-10-14]. Dostupné z: <http://www.mddionline.com/article/medical-applications-polycarbonate>
- [11] *Polymers in Drug Delivery Systems*. In: International Journal of Scientific Engineering and Technology, Volume No.1, Issue No.2, s. 222-228, 01 April 2012, ISSN 2277-1581. Dostupné z: http://www.academia.edu/3083450/Polymers_in_Drug_Delivery_Systems

- [12] APARECIDA, K. *Sterilization by Gamma Irradiation*, In: Gamma Radiation, Prof. Feriz Adrovic, InTech 2012, ISBN: 978-953-51-0316-5, Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/gamma-radiation/sterilization-by-gamma-irradiation>
- [13] WECKLE, CH. *Polycarbonate Remains Proven and Preferred for Medical Application* [online]. [cit. 2014-10-15]. Dostupné z: <http://www.medicaldesignbriefs.com/component/content/article/1105-mdb/features/17693>
- [14] *Konvenční a free-form technologie výroby brýlových čoček* [online]. [cit. 2015-03-10]. Dostupné z: http://is.muni.cz/do/rect/el/estud/lf/js12/vyroba_cocek/web/index.html
- [15] RANDULOVÁ, J. *Sklo a plasty jako materiály brýlových čoček, povrchové úpravy brýlových čoček*. Diplomová práce. LF MU: Brno, 2010
- [16] *Povrchové úpravy - 2. díl*. Studentský časopis Optometrie a Ortoptiky [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://ocima.cz/?p=61>
- [17] *Osvětlení vozidel a jeho vliv na bezpečnost*. [online]. [cit. 2015-02-12]. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz/usi/dokumenty/dokumenty-ke-stazeni-f23776/bezpecnost-vozidel-silnicniho-provozu-materialy-k-predmetu-d75943/07-osvetleni-vozidel-pdf-p67168>
- [18] CHENGTAO LI. *Experimental Study of the Effect of Molding and Coating on the Durability of Optical Polycarbonate Products*. [online]. [cit. 2015-02-15]. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/search.v?q=Experimental%20Study%20of%20the%20Effect%20of%20Molding%20and%20Coating%20on%20the%20Durability%20of%20Optical%20Polycarbonate%20Products&my_subscription=FALSE&search_type=tech-reference
- [19] DVOŘÁČEK, V. *Světelné zdroje – světelné diody*. Světlo: časopis pro světelnou techniku a osvětlování. Praha: FCC Public s. r. o., 1998-, roč. 2009, č. 5, s. 68-71. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/res/pdf/39810.pdf>

- [20] DOLEČEK, J. *Moderní učebnice elektroniky: 3. Optoelektronika a optoelektronické prvky*. Praha: BEN – technická literatura, 2005, 154 s. ISBN 80-7300-184-5
- [21] *Improved-clarity polycarbonate resins perform in LED lighting application* [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z <http://www.ledsmagazine.com/articles/print/volume-9/issue-12/features/improved-clarity-polycarbonate-resins-perform-in-led-lighting-applications-magazine.html>
- [22] *Bayer Polycarbonate Enables Precise Manufacturing with Printed Electronics* [online]. [cit. 2015-03-31]. Dostupné z: http://www.led-professional.com/project_news/lamps-luminaires/bayer-polycarbonate-enables-precise-manufacturing-with-printed-electronics
- [23] KRATOCHVÍL, B., V. ŠVORČÍK A D. VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [24] MARTOCH, J. *Návrh světlovodů pro použití v automobilovém osvětlení*. Světlo – časopis pro světelnou techniku a osvětlování. Praha: FCC Public s. r. o., 1998-, roč. 2013, č. 3, s. 22-24. Dostupné z www.varroc.cz/doc/cms_library/svetlo-205.pdf
- [25] *TARFLON Polycarbonate*. [online]. [cit. 2014-10-21]. Dostupné z: <http://www.idemitsu.com/products/petrochemicals/engineering/polycarbonate.html>
- [26] *Process for producing polycarbonate* [patent]. EP 0 575 810 B2, 93109168.0. Uděleno 13.9.2006.
- [27] *Stanovení viskozity roztoků – teoretická část* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm
- [28] FORTELNÝ, I. *Přednášky k předmětu Aplikovaná makromolekulární chemie*, FT UTB: Zlín, 2015

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PC	Polykarbonát
n_D^{20}	Index lomu při D (sodíkové) vlnové délce a teplotě 20 °C
UV	Ultrafialový
PVC	Polyvinylchlorid
kGy	kiloGray, jednotka záření
ABS	Akrylonitrilbutadienstyrenový kaučuk
LED	Light Emitting Diode, elektroluminiscenční též světelná dioda
MPa	MegaPascal, jednotka tlaku
PMMA	Polymetylmetakrylát
PN	Spojení polovodiče typu P a typu N
LCD	Liquid Crystal Display, displej z tekutých krystalů
Fe	Železo
Cr	Chrom
Mo	Molybden
Ni	Nikl
Cu	Měď
Pa.s	Pascal-sekunda, jednotka viskozity
τ	Tečné napětí [Pa]
η	Dynamická viskozita [Pa.s]
dv/dy	Gradient rychlosti [s^{-1}]
ν	Kinematická viskozita [m^2/s]
ρ	Hustota [kg/m^3]
ε	Deformace, poměrné prodloužení [-]
σ	Mechanické napětí [Pa]

E	Youngův modul pružnosti [Pa]
γ	Rychlost smykové deformace [s^{-1}]
M_w	Molekulová hmotnost [g/mol]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Příprava dianu</i>	15
<i>Obrázek 2: Příprava fosgenu</i>	15
<i>Obrázek 3: Příprava difenylkarbonátu</i>	15
<i>Obrázek 4: Schéma přímé fosgenace</i>	18
<i>Obrázek 5: Schéma reesterifikace</i>	19
<i>Obrázek 6: Vstříkovaná nádoba</i>	20
<i>Obrázek 7: Vyfukovaná lahev</i>	20
<i>Obrázek 8: Přístrojová deska vyrobená zpracováním za tepla</i>	21
<i>Obrázek 9: Lisované CD</i>	22
<i>Obrázek 10: Spotřeba PC v ČR dle odvětví</i>	23
<i>Obrázek 11: Krevní oxygenátor</i>	25
<i>Obrázek 12: Srovnání indexu žlutosti po ozáření u referenčního a stabilizovaného PC</i>	27
<i>Obrázek 13: Výroba brýlových čoček</i>	30
<i>Obrázek 14: Tvrzení brýlových čoček – dip rating</i>	31
<i>Obrázek 15: Tvrzení brýlových čoček – spin rating</i>	32
<i>Obrázek 16: Vrstvy brýlové čočky</i>	32
<i>Obrázek 17: Konstrukce světlometu</i>	33
<i>Obrázek 18: PN přechod</i>	34
<i>Obrázek 19: Konstrukce optického vlákna</i>	36
<i>Obrázek 20: Princip světlovodů</i>	37
<i>Obrázek 21: Vakuová sušárna Vacucell</i>	41
<i>Obrázek 22: Rotační viskozimetr</i>	43
<i>Obrázek 23: Srovnání viskozity při různých teplotách pro Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LSI (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e)</i>	44

<i>Obrázek 24: Srovnání elastického a ztrátového modulu při různých teplotách pro Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LS1 (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e).....</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 25: Srovnání elastického (a) a ztrátového (b) modulu mezi materiály při teplotě 250°C.....</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 26: Gelový permeační chromatogram.....</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 27: Závislost viskozity na molekulové hmotnosti (teplota 250°C)</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 28: Distribuční křivky materiálů Tarflon LC1500 (a), Tarflon LC1700 (b), Lexan LS1 (c), Makrolon AL2447 (d) a Makrolon AL2647 (e).....</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 29: Spektrofotometr Color i5.....</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 30: Srovnání závislosti transmitance na vlnové délce pro vzorky tloušťky 2mm.....</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 31: Srovnání závislosti transmitance na vlnové délce pro vybrané vzorky tloušťky 6mm.....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 32: Závislost modulu pružnosti v ohybu (a), vrubové houževnatosti (b) a modulu pružnosti v tahu (c) na molekulové hmotnosti.....</i>	<i>58</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Srovnání viskozity jednotlivých materiálů.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabulka 2: Srovnání průměrné molekulové hmotnosti.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabulka 3: Srovnání celkové transmitance vzorků.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabulka 4: Srovnání mechanických vlastností.....</i>	<i>57</i>