



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Ing. Aleš Mizera

Studium teplotní odolnosti termoplastů

Study of thermoplastic polymer temperature stability

Disertační práce

Obor: 3909V013 Nástroje a procesy

Školitel: doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.

Zlín: 2015

Motto:

„Jestli najdeš v životě cestu bez překážek, určitě nikam nevede.“

Arthur C. Clarke

Poděkování:

Srdečně bych chtěl poděkovat svému školiteli doc. Ing. Miroslavu Maňasovi, CSc. za odborné vedení disertační práce, stejně jako za cenné rady, připomínky a zkušenosti, které jsem mohl využít jak při řešení této práce, tak v praktických životních situacích, čehož si velice vážím. Rovněž bych chtěl poděkovat za bezmeznou podporu v oblasti mých zájmů a koníčků, které jsem vykonával během celého studia na UTB ve Zlíně. Velké poděkování patří i doc. Ing. Davidu Maňasovi, Ph.D. za odbornou podporu při měření a vyhodnocování naměřených dat, která vedla ke zkvalitnění disertační práce. Poděkování za ochotu, věnovaný čas a cenné rady při vyhodnocování naměřených dat patří doc. Dr. Ing. Vladimíru Patovi, který mi vždy pomohl ze statistického hlediska.

Společnosti BGS GmbH & Co. KG zastoupené Ing. Michalem Daňkem, Ph.D. bych chtěl poděkovat za odbornou konzultaci a technickou podporu při modifikování zkušebních těles ionizačním zářením. Ing. Zdeňkovi Holíkovi, Ph.D. děkuji za spolupráci a neutuchající entuziasmus během celého mého doktorského studia. Dále bych chtěl velmi poděkovat všem technickým pracovníkům, doktorandům, doktorům, docentům a profesorům fakulty technologické, obzvláště z řad ústavu výrobního inženýrství a ústavu inženýrství polymerů, kteří se podíleli na měření, vyhodnocování či přispěli ke zlepšení této práce dobrými radami a připomínkami.

Rovněž bych chtěl poděkovat technické univerzitě v Tallinnu (Tallinn University of Technology) za možnost dokončení disertační práce na půdě ústavu polymerních materiálů (Department of Polymer Materials), který spadá pod fakultu chemie a technologie materiálů (Faculty of Chemical and Materials Technology).

Velký dík patří mé rodině, mamce, sestře a mým známým, kteří mě podporovali při studiu a vytvářeli mi skvělé zázemí pro spokojený a plodný život. Zvláštní poděkování patří mé lištičce Lucince, která mě vždy podržela i v těch nejtěžších životních situacích; děkuji za tvou lásku, oporu a trpělivost.

Celou práci a svůj úspěch bych chtěl věnovat z celého srdce svému zesnulému otci, který mi vždy byl oporou, čehož si velice vážím a i nadále mě myšlenka na něho žene dál.

Disertační práce byla spolufinancována z projektu Interní Grantové Agentury Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně číslo IGA/FT/2015/006.

ABSTRAKT

Termoplasty nacházejí v technické praxi stále větší uplatnění. Jejich nespornou výhodou je nízká hmotnost, dobré mechanické vlastnosti, výborná chemická odolnost a nízké zpracovatelské teploty. K jejich velkým nevýhodám patří relativně nízká teplotní odolnost. Každé zlepšení této vlastnosti může výrazně rozšířit aplikační oblast termoplastů. Mezi metody umožňující zvýšení teplotní odolnosti patří různé způsoby modifikací, zejména pak síťování termoplastů.

Disertační práce se zabývá vlivem radiačního síťování termoplastů na jejich teplotní odolnost. V práci je studován vliv dávky záření na teplotní odolnost radiačně síťovaných polymerů. Kromě toho je studován i vliv dávky záření na další vlastnosti, zejména pak vliv opakujícího se teplotního zatížení výrobků z radiačně síťovaných polymerů. Práce hledá závislosti mezi dávkou záření a vlastnostmi radiačně síťovaných polymerů, zejména z řad polyolefinů s cílem detailnějšího poznání mechanického chování a teplotní odolnosti vybraných typů termoplastů a rozšíření jejich aplikace v praxi.

Zkušební tělesa nemodifikovaného a modifikovaného PE-LD i PE-HD β (elektronovým) zářením v dávkách od 0 do 198 kGy stupňovanými po 33 kGy byla ohřívána po dobu jedné hodiny pod a nad teplotou tání původního materiálu. Mechanické, termomechanické, termické a strukturální zkoušky byly prováděny při pokojové teplotě (23 °C) po prvním a pátém cyklu ohřevu.

Měřením byl potvrzen významný vliv radiačního síťování na zlepšení jak mechanických vlastností PE-LD a PE-HD, zejména při vysokých teplotách, tak zvýšení teplotní odolnosti PE-LD a PE-HD, která z velké míry závisí na síťové hustotě, která s rostoucí dávkou záření roste.

Radiační síťování je významnou metodou modifikace termoplastů, kterou můžeme docílit požadovaných vlastností během poměrně krátké doby. Hlavní výhodou je, že proces probíhá až na finálním produktu. To vyžaduje další, zejména logistické náklady, které navyšují cenu finálního výrobku. Určení optimální dávky záření a následné změny v chování modifikovaných termoplastů jsou stěžejní součástí modifikace termoplastů radiačním síťováním.

Klíčová slova: teplotní odolnost, polymery, radiační síťování

ABSTRACT

The use of thermoplastic materials is constantly increasing in technical branches. Their indisputable advantage is low weight, good mechanical properties, excellent chemical resistance and low processing temperatures. Relatively low temperature stability belongs to its huge disadvantages. Any improvement of this property can considerably expand the application area of thermoplastic polymers. Among the ways allowing an increase in temperature stability there are various modification methods, above all cross-linking of thermoplastic polymers.

The doctoral thesis deals with the influence of radiation cross-linking of thermoplastic materials on their temperature stability. The influence of irradiation dose on temperature stability of radiation cross-linked polymers is examined in this study. Moreover, there is a study of irradiation dose influence on other properties, mainly the influence of repeating temperature load on the products made of radiation cross-linked polymers. This study searches the dependencies between irradiation dose and the properties of radiation cross-linked polymers, especially from the group of polyolefins, with the aim of a more thorough understanding of their mechanical behaviour, temperature stability of selected thermoplastic polymer types and expanding their application in practice.

Testing specimens of non-modified and modified PE-LD, PE-HD by β (electron) ray in dosage from 0 to 198 kGy with step of 33 kGy were heated for one hour below and above the melting temperature of original material. Mechanical, thermomechanical, thermal and structural tests were performed at ambient temperature (23 °C) after the first and the fifth heating cycle.

According to measuring there was confirmed considerable influence of radiation cross-linking on improvement of PE-LD and PE-HD mechanical properties (especially at elevated temperature), as well as increasing temperature stability of PE-LD and PE-HD. Temperature stability depends mostly on cross-linking density, which is rising with increasing dose of radiation.

Radiation cross-linking is an important method of thermoplastic modification, therewith we can achieve required properties during very short time. The main advantage is that this process takes place on a final product. This requires another, mainly logistics expenses, which increase price of the final product. Determination of an optimal radiation dose and subsequent changes in behaviour of modified thermoplastics is crucial part of thermoplastic modification by radiation cross-linking.

Keywords: temperature stability, polymers, radiation cross-linking

OBSAH PRÁCE

SEZNAM ILUSTRACÍ	7
SEZNAM TABULEK	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	11
1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	15
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	16
1.2 POLYETYLEN (PE)	17
1.2.1 Vysoko hustotní polyetylen (PE-HD).....	18
1.2.2 Nízko hustotní polyetylen (PE-LD).....	18
1.2.3 Lineární nízko hustotní polyetylen (PE-LLD)	19
1.2.4 Velmi nízko hustotní polyetylen (PE-VLD).....	19
1.2.5 PE-HD s vysokou molární hmotností (PE-HD-HMW).....	20
1.2.6 Zesíťovaný polyetylen (PE-X)	20
1.3 MODIFIKACE POLYMERŮ.....	21
1.3.1 Síťování pomocí peroxidu	22
1.3.2 Síťování pomocí azo sloučenin	22
1.3.3 Síťování pomocí silanu.....	23
1.3.4 Radiační síťování pomocí ionizačního záření	26
1.3.5 Výhody a nevýhody modifikací	29
1.3.6 Aplikace radiačního síťování.....	30
1.4 TEPLOTNÍ ODOLNOST POLYMERŮ	31
1.4.1 Metody termické analýzy	31
1.4.2 Ostatní metody.....	31
1.5 TEPLOTNÍ ODOLNOST SÍŤOVANÉHO POLYETYLENU	32
2 CÍL PRÁCE.....	34
3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	35
3.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	35
3.1.1 Výběr polymerního materiálu.....	35
3.1.2 Příprava zkušebních těles	35
3.1.3 Ozařování zkušebních těles	35
3.1.4 Teplotní zatížení zkušebních těles	36
3.2 METODIKA PROVEDENÝCH ZKOUŠEK	37
3.2.1 Termomechanická analýza	37
3.2.2 Tvarová stálost za tepla	38
3.2.3 Teplota měknutí dle Vicata.....	38
3.2.4 Kríповé chování v tahu za zvýšené teploty.....	38
3.2.5 Gelová zkouška a stupeň nabotnění.....	38
3.2.6 Tahová zkouška	39
3.2.7 Rázová zkouška v tahu	39

3.2.8	Zkouška mikrotvrlosti.....	39
3.2.9	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	39
3.2.10	Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)	39
3.2.11	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	40
3.2.12	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) 40	
3.3	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT.....	40
4	HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE	42
4.1	VLIV DÁVKY ZÁŘENÍ NA VLASTNOSTI POLYETYLENU.....	42
4.1.1	Termomechanická analýza (TMA).....	42
4.1.2	Tvarová stálost za tepla	43
4.1.1	Teplota měknutí dle Vicata.....	44
4.1.2	Křipové chování v tahu za zvýšené teploty.....	46
4.1.1	Gelová zkouška a stupeň nabotnění.....	55
4.2	VLIV TEPLOTNÍHO ZATÍŽENÍ NA VLASTNOSTI PE-LD	59
4.2.1	Tahová zkouška	59
4.2.2	Rázová zkouška v tahu	63
4.2.3	Mikrotvrdot	64
4.2.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	70
4.2.5	Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)	72
4.2.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	73
4.3	VLIV TEPLOTNÍHO ZATÍŽENÍ NA VLASTNOSTI PE-HD.....	75
4.3.1	Tahová zkouška	75
4.3.2	Rázová zkouška v tahu	78
4.3.3	Mikrotvrdot	80
4.3.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	85
4.3.5	Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)	86
4.3.6	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	88
4.4	DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	90
5	PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	97
6	ZÁVĚR.....	98
	LITERATURA	100
	SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA	110
	CV AUTORA.....	118
	PŘÍLOHA PI: MATERIÁLOVÝ LIST PE-LD	120
	PŘÍLOHA PII: MATERIÁLOVÝ LIST PE-HD	122

SEZNAM ILUSTRACÍ

<i>Obr. 1. 1: Základní rozdělení polymerů [1]</i>	16
<i>Obr. 1. 2: Rozdělení polymerů podle použití [5]</i>	16
<i>Obr. 1. 3: Chemická struktura čistého polyetylenu [6]</i>	17
<i>Obr. 1. 4: Schéma PE-HD [6]</i>	18
<i>Obr. 1. 5: Schéma PE-LD [6]</i>	19
<i>Obr. 1. 6: Schéma PE-LLD [6]</i>	19
<i>Obr. 1. 7: Schéma PE-VLD [6]</i>	20
<i>Obr. 1. 8: Schéma PE-X [6]</i>	21
<i>Obr. 1. 9: Metody síťování polyetylenu [22]</i>	21
<i>Obr. 1. 10: Schéma procesu síťování polyetylenu pomocí peroxidu [24]</i>	22
<i>Obr. 1. 11: Princip síťování polyetylenu pomocí silanu [22]</i>	24
<i>Obr. 1. 12: Technologický postup síťování polyetylenu pomocí silanu [22]</i> ..	25
<i>Obr. 1. 13: Schéma ionizace a excitace [25]</i>	27
<i>Obr. 1. 14: Vliv ionizačního záření na polymery [25]</i>	27
<i>Obr. 1. 15: Síťování polyetylenu pomocí ionizačního záření [25]</i>	28
<i>Obr. 1. 16: Proces oxidace [25]</i>	33
<i>Obr. 4. 1: Termomechanická analýza – PE-LD</i>	42
<i>Obr. 4. 2: Termomechanická analýza – PE-HD</i>	43
<i>Obr. 4. 3: Tvarová stálost po 15 minutách při teplotě 230 °C – PE-LD</i>	44
<i>Obr. 4. 4: Tvarová stálost po 15 minutách při teplotě 230 °C – PE-HD</i>	45
<i>Obr. 4. 5: Teplota měknutí dle Vicata (VST) – PE-LD</i>	46
<i>Obr. 4. 6: Teplota měknutí dle Vicata (VST) – PE-HD</i>	46
<i>Obr. 4. 7: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD</i> ..	47
<i>Obr. 4. 8: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD</i> ..	47
<i>Obr. 4. 9: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD</i>	48
<i>Obr. 4. 10: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD</i>	49
<i>Obr. 4. 11: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD</i> ..	50
<i>Obr. 4. 12: Kríповý modul v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD</i>	51
<i>Obr. 4. 13: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD</i> ..	52
<i>Obr. 4. 14: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD</i> ..	52
<i>Obr. 4. 15: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD</i>	53
<i>Obr. 4. 16: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD</i>	53
<i>Obr. 4. 17: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD</i> ..	54
<i>Obr. 4. 18: Kríповý modul v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD</i>	55
<i>Obr. 4. 19: Obsah gelu – PE-LD</i>	57
<i>Obr. 4. 20: Obsah gelu – PE-HD</i>	57
<i>Obr. 4. 21: Poměrné naboťování při 100 °C – PE-LD</i>	58
<i>Obr. 4. 22: Poměrné naboťování při 120 °C – PE-HD</i>	58
<i>Obr. 4. 23: Modul pružnosti v tahu – PE-LD</i>	60
<i>Obr. 4. 24: Napětí na mezi kluzu – PE-LD</i>	61
<i>Obr. 4. 25: Napětí na mezi pevnosti – PE-LD</i>	62

<i>Obr. 4. 26: Poměrné prodloužení při přetržení – PE-LD</i>	63
<i>Obr. 4. 27: Rázová houževnatost v tahu – PE-LD</i>	64
<i>Obr. 4. 28: Vtisková tvrdost – PE-LD</i>	65
<i>Obr. 4. 29: Vtiskový modul – PE-LD</i>	66
<i>Obr. 4. 30: Vtiskové tečení – PE-LD</i>	67
<i>Obr. 4. 31: Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD</i>	68
<i>Obr. 4. 32: Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD</i>	69
<i>Obr. 4. 33: Koeficient zpětné deformace – PE-LD</i>	70
<i>Obr. 4. 34: Krystalinita vyhodnocená z DSC – PE-LD</i>	71
<i>Obr. 4. 35: Teplota tání vyhodnocená z DSC – PE-LD</i>	72
<i>Obr. 4. 36: Teplota krystalizace vyhodnocená z DSC – PE-LD</i>	72
<i>Obr. 4. 37: Krystalinita vyhodnocená z WAXS – PE-LD</i>	73
<i>Obr. 4. 38: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy (vpravo)</i>	74
<i>Obr. 4. 39: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy (vpravo) po teplotním zatížení při 90 °C</i>	74
<i>Obr. 4. 40: SEM 5000 x – lomová plocha neozářeného (vlevo) a ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy (vpravo) po pětinasobném teplotním zatížení při 90 °C</i>	74
<i>Obr. 4. 41: SEM 5000 x – lomová plocha ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy po ohřevu při 140 °C (vlevo) a po pětinasobném ohřevu při 140 °C (vpravo)</i>	75
<i>Obr. 4. 42: Modul pružnosti v tahu – PE-HD</i>	76
<i>Obr. 4. 43: Napětí na mezi pevnosti – PE-HD</i>	77
<i>Obr. 4. 44: Poměrné prodloužení při přetržení – PE-HD</i>	78
<i>Obr. 4. 45: Rázová houževnatost v tahu – PE-HD</i>	79
<i>Obr. 4. 46: Vtisková tvrdost – PE-HD</i>	80
<i>Obr. 4. 47: Vtiskový modul – PE-HD</i>	81
<i>Obr. 4. 48: Vtiskové tečení – PE-HD</i>	82
<i>Obr. 4. 49: Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD</i>	83
<i>Obr. 4. 50: Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD</i>	84
<i>Obr. 4. 51: Koeficient zpětné deformace – PE-HD</i>	85
<i>Obr. 4. 52: Krystalinita vyhodnocená z DSC – PE-HD</i>	86
<i>Obr. 4. 53: Teplota tání vyhodnocená z DSC – PE-HD</i>	87
<i>Obr. 4. 54: Teplota krystalizace vyhodnocená z DSC – PE-HD</i>	87
<i>Obr. 4. 55: Krystalinita vyhodnocená z WAXS – PE-HD</i>	88
<i>Obr. 4. 56: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy (vpravo)</i>	89
<i>Obr. 4. 57: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy (vpravo) po teplotním zatížení při 110 °C</i>	89

<i>Obr. 4. 58: SEM 5000 x – lomová plocha neozářeného (vlevo) a ozářeného PE-HD dávkou 198 kGy (vpravo) po pětinasobném teplotním zatížení při 110 °C.....</i>	<i>89</i>
<i>Obr. 4. 59: SEM 5000 x – lomová plocha ozářeného PE-HD dávkou 198 kGy po ohřevu při 160 °C (vlevo) a po pětinasobném ohřevu při 160 °C (vpravo).....</i>	<i>90</i>
<i>Obr. 4. 60: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po prvním ohřevu při 90 °C (vpravo).....</i>	<i>94</i>
<i>Obr. 4. 61: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy po prvním ohřevu (vlevo) a po pátém ohřevu při 140 °C (vpravo).....</i>	<i>94</i>
<i>Obr. 4. 62: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po pátém ohřevu při 110 °C (vpravo).....</i>	<i>95</i>
<i>Obr. 4. 63: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy po prvním ohřevu (vlevo) a po pátém ohřevu při 160 °C (vpravo).....</i>	<i>95</i>
<i>Obr. 4. 64: FTIR – PE-LD</i>	<i>96</i>
<i>Obr. 4. 65: FTIR – PE-HD</i>	<i>96</i>

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. 1	Hodnota G nejběžněji používaných polymerů [25].....	28
Tab. 1. 2	Srovnání základních procesů modifikací polymerů [22].....	29
Tab. 3. 1	Procesní parametry VS ARBURG ALLROUNDER 170 U	36
Tab. 3. 2	Procesní parametry VS ARBURG ALLROUNDER 420 C 1000 – 350.....	36
Tab. 3. 3	Teplovní zatížení zkušebních těles	37
Tab. 3. 4	Hodnoty korekčních koeficientů pro různé počty opakovaných měření.....	41
Tab. 4. 1	Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD	48
Tab. 4. 2	Krípový modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD.....	49
Tab. 4. 3	Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD	50
Tab. 4. 4	Krípový modul v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD.....	51
Tab. 4. 5	Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD	52
Tab. 4. 6	Krípový modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD	54
Tab. 4. 7	Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD..	55
Tab. 4. 8	Krípový modul v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD	56
Tab. 4. 9	Modul pružnosti v tahu – PE-LD	60
Tab. 4. 10	Napětí na mezi kluzu – PE-LD.....	61
Tab. 4. 11	Napětí na mezi pevnosti – PE-LD	62
Tab. 4. 12	Poměrné prodloužení při přetržení – PE-LD.....	63
Tab. 4. 13	Rázová houževnatost v tahu – PE-LD	64
Tab. 4. 14	Vtisková tvrdost – PE-LD	65
Tab. 4. 15	Vtiskový modul – PE-LD	66
Tab. 4. 16	Vtiskové tečení – PE-LD	67
Tab. 4. 17	Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD	68
Tab. 4. 18	Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD	69
Tab. 4. 19	Koeficient zpětné deformace – PE-LD.....	70
Tab. 4. 20	Modul pružnosti v tahu – PE-HD	76
Tab. 4. 21	Napětí na mezi pevnosti – PE-HD.....	77
Tab. 4. 22	Poměrné prodloužení při přetržení – PE-HD	78
Tab. 4. 23	Rázová houževnatost v tahu – PE-HD	79
Tab. 4. 24	Vtisková tvrdost – PE-HD.....	81
Tab. 4. 25	Vtiskový modul – PE-HD.....	82
Tab. 4. 26	Vtiskové tečení – PE-HD.....	82
Tab. 4. 27	Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD.....	83
Tab. 4. 28	Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD.....	84
Tab. 4. 29	Koeficient zpětné deformace – PE-HD	85

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PE-LD	Nízko hustotní polyetylen (Low Density Polyethylene)
PE-HD	Vysoko hustotní polyetylen (High Density Polyethylene)
PS	Polystyrén
PVC	Polyvinylchlorid
SAN	Styrénakrylonitril
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
PMMA	Polymethylmetakrylát (plexisklo)
PC	Polykarbonát
COC	Cyklický olefin kopolymer (Cyclic Olefin Copolymer)
PES	Polyester
PEI	Polyetylenimid (Polyethyleneimide)
PI	Polyimidy
TPS	Polystyrenový termoplastický elastomer
TPO	Polyolefinický termoplastický elastomer
TPU	Polyuretanový termoplastický elastomer
TPC	Polyesterový termoplastický elastomer
TPA	Polyamidový termoplastický elastomer
TPV	Zesíťovaný polyolefinický termoplastický elastomer
PP	Polypropylen
PMP	Polymethylpenten (Polymethylpentene)
PET	Polyetylentereftalát
PA6	Polyamid 6 (Silon)
PA66	Polyamid 66 (Nylon)
PEEK	Polyetereterketon
PPS	Polyfenylen sulfid (Polyphenylene Sulfide)
LCP	Tekuté polymerní krystaly (Liquid Crystal Polymer)
PF	Fluoropolymery
CH ₃	Metylová skupina
PE-LLD	Lineární nízko hustotní polyetylen (Linear Low Density Polyethylene)

n	Stupeň polymerizace
PE-HD-HMW	Vysoko hustotní polyetylen s vysokou molární hmotností (High Density Polyethylene with high molecular weight)
PE-HD-UHMW	Vysoko hustotní polyetylen s ultra vysokou molární hmotností (High Density Polyethylene with ultra high molecular weight)
PE-VLD	Velmi nízko hustotní polyetylen (Very Low Density Polyethylene)
PE-X	Zesíťovaný polyetylen
PE-ULD	Ultra nízko hustotní polyetylen (Ultra Low Density Polyethylene)
UHF	Vysokofrekvenční vlnění (Ultra High Frequency)
R	Substituent
^{60}Co	Radioisotop kobalt 60
γ	Gama záření
β	Beta (elektronové) záření
M	Atom v rovnovážném stavu
M^+	Atom s uvolněným elektronem vlivem ionizace
M^*	Atom v excitovaném stavu
e^-	Volný elektron
G	Radiační chemický výtěžek, poměr G(S):G(X)
G(S)	Radiační chemický výtěžek rozkladu chemických vazeb
G(X)	Radiační chemický výtěžek vzniku příčných vazeb
PTFE	Polytetrafluoretylen
L/D	Poměr délky šneku L vůči jeho průměru D
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
TG	Termogravimetrie
MS	Hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry)
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TMA	Termomechanická analýza
DMA	Dynamická termomechanická analýza
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie

TGA	Termogravimetrická analýza
HDT	Teplota průhybu při zatížení (Heat Deflection Temperature)
NMR	Nukleární magnetická rezonance
WAXS	Širokouhlá rentgenová difrakce
VST	Teplota měknutí dle Vicata
G_x	Obsah gelu
B_m	Poměrné nabotnění
t	Čas
T_m	Teplota tání
T_c	Teplota krystalizace
E	Modul pružnosti v tahu
E_k	Křípový modul v tahu
σ_y	Napětí na mezi kluzu
σ_M	Napětí na mezi pevnosti
ε	Poměrné prodloužení při křípu v tahu
ε_B	Poměrné prodloužení při přetržení
a_{iU}	Rázová houževnatost v tahu
H_{IT}	Vtisková tvrdost
E_{IT}	Vtiskový modul
C_{IT}	Vtiskové tečení
W_e	Elastická deformační práce vnikacího procesu
W_p	Plastická deformační práce vnikacího procesu
η_{IT}	Koeficient zpětné deformace
c_{DSC}	Krystalinita vyhodnocená z DSC
c_{WAXS}	Krystalinita vyhodnocená z WAXS
X	Odhad aritmetického průměru
$s^2(x_i)$	Výběrový rozptyl
$s^2(X)$	Rozptyl výběrových průměrů
U_A	Standardní nejistota typu A
n	Počet měření
m	Medián

s	Směrodatná odchylka výběrového souboru
min	Minimální hodnota výběrového souboru
max	Maximální hodnota výběrového souboru
Y	Substituent (ε , E_k)
Y ₀₋₀	První měřený okamžik při krípu, nemodifikovaný materiál
Y ₀₋₁₉₈	První měřený okamžik při krípu, materiál ozářený 198 kGy
Y _{0,02-0}	Časový okamžik 0,02 hodiny; nemodifikovaný materiál
Y _{0,02-198}	Časový okamžik 0,02 hodiny; materiál ozářený 198 kGy
Y _{0,1-0}	Časový okamžik 0,1 hodiny; nemodifikovaný materiál
Y _{0,1-198}	Časový okamžik 0,1 hodiny; materiál ozářený 198 kGy
Y _{0,5-0}	Časový okamžik 0,5 hodiny; nemodifikovaný materiál
Y _{0,5-198}	Časový okamžik 0,5 hodiny; materiál ozářený 198 kGy
Y ₁₋₀	Časový okamžik 1 hodina; nemodifikovaný materiál
Y ₁₋₁₉₈	Časový okamžik 1 hodina; materiál ozářený 198 kGy
Y ₂₀₋₀	Časový okamžik 20 hodin; nemodifikovaný materiál
Y ₂₀₋₁₉₈	Časový okamžik 20 hodin; materiál ozářený 198 kGy
Q	Substituent (E , σ_y , σ_M , ε_B , a_{tU} , H_{IT} , E_{IT} , C_{IT} , W_e , W_p , η_{IT})
Q ₂₃₋₀	Nemodifikovaný teplotně nezatížený materiál
Q ₂₃₋₁₉₈	Teplotně nezatížený materiál ozářený dávkou 198 kGy
Q _{1x90-0}	Nemodifikovaný materiál po 1 h při 90 °C
Q _{1x90-198}	Ozářený materiál dávkou 198 kGy po 1 h při 90 °C
Q _{5x90-0}	Nemodifikovaný materiál po 5 cyklech – 1 h při 90 °C
Q _{5x90-198}	Ozářený materiál 198 kGy po 5 cyklech – 1 h při 90 °C
Q _{1x140-198}	Ozářený materiál dávkou 198 kGy po 1 h při 140 °C
Q _{5x140-198}	Ozářený materiál 198 kGy po 5 cyklech – 1 h při 140 °C
Q _{1x110-0}	Nemodifikovaný materiál po 1 h při 110 °C
Q _{1x110-198}	Ozářený materiál dávkou 198 kGy po 1 h při 110 °C
Q _{5x110-0}	Nemodifikovaný materiál po 5 cyklech – 1 h při 110 °C
Q _{5x110-198}	Ozářený materiál 198 kGy po 5 cyklech – 1 h při 110 °C
Q _{1x160-198}	Ozářený materiál dávkou 198 kGy po 1 h při 160 °C
Q _{5x160-198}	Ozářený materiál 198 kGy po 5 cyklech – 1 h při 160 °C

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

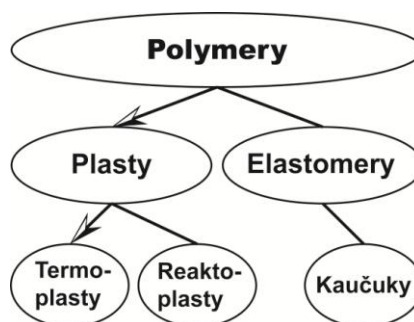
Průmysl s polymerními materiály se do současné podoby utvářel po dlouhá staletí. První zmínky se datují do konce 15. století, kdy při druhé objevné výpravě Kryštofa Kolumba do Jižní Ameriky si jeho námořníci všimli, že Indiáni si hráli s míčem, který byl zhotoven z vyschlé kapaliny stromu, nazývaného „Hevea“ nebo Cau-Uchu – kaučuk. Do Evropy se přírodní kaučuk dostal v roce 1736, ovšem ke komerčnímu využití došlo až v roce 1791. Nedostatky kaučuku odstranili dva nezávislí objevitelé vulkanizace kaučuku, Američan Charles Goodyear a Angličan Thomas Hancock. Zjistili, že zahříváním směsi kaučuku se sírou vzniká nový produkt s lepšími užitnými vlastnostmi, kterému dnes říkáme pryž. Skutečný rozvoj gumárenského průmyslu nastal až s vynálezem pneumatiky, kterou v roce 1845 patentoval skotský inženýr Robert William Thomson ve Velké Británii. S rostoucí spotřebou přírodního kaučuku, rostla i touha po výrobě umělého kaučuku, který by měl stejné užitné vlastnosti a byl jednoduše vyrobitelný. To se povedlo v roce 1910 Angličanům Strongovi a Mathewsovi a rovněž německé firmě Bayer, za což dostali patent. [1]

Plastikářský průmysl se začal vytvářet s objevem látky nazývané „Celuloid“, kterou připravil John Wesley Hyatt v roce 1868. Prvním výrobkem byla kulečnická koule z Celuloidu. Dále se tento materiál využíval na filmové pásy, kdy v roce 1882 George Eastman natočil první hraný film. Tento materiál je stále využíván u filmů pod chemickým názvem nitrát celulózy. V roce 1909 belgicko-americký chemik a průmyslník Leo Hendrik Baekeland představil první fenol formaldehydovou pryskyřici, která byla pojmenována Bakelit. Polyvinylchlorid byl prvním termoplastem, který byl průmyslově vyroben v roce 1925 společností Farbenindustrie (I. G. Farben), komerční označení tohoto materiálu bylo Igelit. V roce 1935 připravil W. H. Carothers se spolupracovníky polyamidové vlákno z kyseliny adipové a hexametylendiaminu – Nylonu, známého pod označením polyamid 66. O tři roky později v Německu připravil P. Schlack další vláknotvorný polyamid – polykaprolaktam, označovaný dnes jako polyamid 6. Nezávisle nato vyvinul další postup výroby polyamidu 6 – nazvaný komerčně silon, český chemik Otto Wichterle. Třicátá a zejména čtyřicátá léta 20. století se zasloužila o největší rozvoj plastikářského průmyslu. Ve válečném období, kdy byla potřeba hledat nové materiály, které by vyhovovaly tehdejším, ale i současným požadavkům, vznikly materiály jako polyetylen, fluoropolymery, akrilonitril-butadienstyren atd. V padesátých letech 20. století byl představen polypropylen a polykarbonát. V dalších letech bylo vyvinuto mnoho dalších polymerů, jakož polyimidy, termoplastické elastomery, polymery s kapalnými krystaly atd. [1] [2] [3] [4]

Vývoj polymerů z přírodních materiálů, přes prvotní pokusy a omyly, kdy badatelé postupovali krůček po krůčku a objevovali nové a nové syntetické polymery, které v dnešní době jsou schopny nahradit v tu dobu běžné materiály jako kovy, keramika atd. v nejnáročnějších aplikacích jak na povrchu země, pod ní, tak mimo naši planetu v galaktickém prostoru.

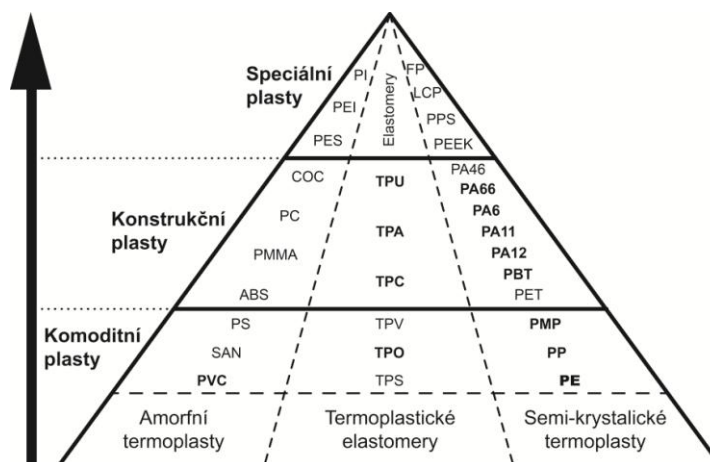
1.1 Rozdělení polymerů

Způsobů rozdělení polymerů je celá řada, nicméně za základní rozdělení polymerů se považuje dělení na elastomery a plasty, Obr. 1. 1. Elastomery jsou materiály, které jsou řídké zesíťované, proto při malých napětích jsou schopny velkých deformací, které jsou vratné. Hlavní představitelé elastomerů jsou kaučuky. Plasty se dále dělí na reaktoplasty a termoplasty. Reaktoplasty jsou materiály, které jsou hustě zesíťované, tudíž jsou to látky velice tuhé a zpravidla i křehké. Termoplasty jsou materiály, které při působení tepla měknou až do zpracovatelského stavu; po zchlazení získávají konečný tvar výrobku, přičemž proces je opakovatelný. Tyto materiály se vyznačují vysokou houževnatostí při běžných teplotách. [1]



Obr. 1. 1: Základní rozdělení polymerů [1]

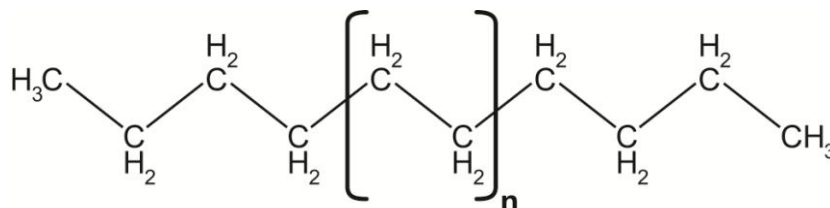
Polymery, respektive termoplasty můžeme dále rozdělit podle použití na komoditní, konstrukční a speciální plasty (Obr. 1. 2). Komoditní plasty, mezi které se řadí PE-LD, PE-HD, PS a PVC, jsou využívány v široké škále aplikací např. jako obaly, podlahy atd. Komoditní plasty pokrývají bezmála 70 % celosvětové produkce plastů. Vynikají zejména svou jednoduchou zpracovatelností, ačkoli mechanické vlastnosti jsou v porovnání s konstrukčními či speciálními plasty podstatně nižší. Maximální dlouhodobá teplota použití u komoditních plastů je do 80 °C, u speciálních plastů se může pohybovat až do teploty 300 °C. [4] [5]



Obr. 1. 2: Rozdělení polymerů podle použití [5]

1.2 Polyetylen (PE)

V nejjednodušší formě polyetylen (PE) obsahuje dlouhé řetězce kovalentně spojených atomů uhlíku, na nichž jsou připojeny dva atomy vodíku; každý řetězec je ukončen metylovou skupinou (CH_3). Schéma chemické struktury čistého PE je zobrazeno na Obr. 1. 3. [6]



Obr. 1. 3: Chemická struktura čistého polyetylenu [6]

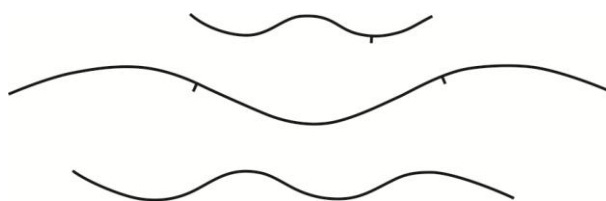
Polyetylen byl objeven dvakrát, pokaždé úplně náhodně. Německý chemik Hans von Pechmann byl první kdo vyrobil látku nazývanou polyetylen v roce 1898, když vznikl nečekaným výsledkem zahřívání diazometanu. 27. března 1933 dva vědci Reginald O. Gibson a Eric W. Fawcett, pracující v ICI laboratořích ve Winningtonu, Velká Británie, znovu objevili bílou, voskovitě tuhou usazeninu uvnitř autoklávu, použitého k uskutečnění chemické reakce mezi etylenem a benzaldehydem při teplotě 170 °C a tlaku 190 MPa. Ke konci roku 1935 Michael Perrin zdokonalil zařízení pro výrobu polyetylenu, které oficiálně odzkoušel 20. prosince. V následujícím roce pokračoval ve zlepšování procesu výroby Dermot Manning, který dokázal vyrobit zařízení pro výrobu polyetylenu s nepřetržitým provozem [7]. Produkce polyetylenu se v roce 1939 vyšplhala až na 200 tun za rok [8], kvůli jeho výborným dielektrickým vlastnostem, nízkému ztrátovému činiteli a vysoké odolnosti vůči pronikání vody a vodních par. Tyto vlastnosti hrály významnou roli v telekomunikačním odvětví, obzvláště v období druhé světové války, kde polyetylen hrál stěžejní roli. [2] [9]

V roce 1953 Karl Ziegler odhalil, že vysoko hustotní polyetylen je jednoduše vyrobitelný při nízkém tlaku s binární směsí skládající se ze soli přechodného kovu (vlastní katalyzátor) a organokovové sloučeniny prvku. V následujícím roce Giulio Natta ukázal schopnost Zieglerova katalyzátoru formovat izotaktické polymery z α -olefinů. Za tento objev v roce 1963 oba získali Nobelovu cenu za chemii. V roce 1957 Natta a Breslow nezávisle na sobě objevili metalocenové katalyzátory, které posunuly výrobu polyolefinů na jinou úroveň. V dnešní době máme již pět generací Ziegler-Nattových katalyzátorů a mnoho dalších polyetylenů (např. PE-LLD, PE-HD-HMW atd.). [10] [11] [12] [13]

Polyetylen je semikrystalický termoplast, jehož struktura, molekulová hmotnost, krystalinita a jeho fyzikální vlastnosti závisí na stupni polymerace použité metody k výrobě polyetylenu. Polymerační metoda určuje typ a míru výskytu postranních řetězců. Obecně platí, že čím je vyšší koncentrace postranních vazeb, tím je hustota polyetylenu nižší, naopak, s rostoucí krystalinitou roste hustota. [6] [15] [16] [17]

1.2.1 Vysoko hustotní polyetylen (PE-HD)

PE-HD je chemicky nejvíce podobný čistému polyetylenu viz Obr. 1. 3. Je primárně složen z lineárních řetězců, které obsahují malé množství chyb, postranních řetězců, které kazí čistě lineární charakter PE-HD [6]. Schematické znázornění struktury PE-HD je zobrazeno na Obr. 1. 4. Jedná se o lineární polymer s malým počtem krátkých postranních segmentů (4 – 10 na 1000 atomů uhlíku) [14]. PE-HD může být vyráběn např. pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů při tlaku od 0,1 do 5 MPa a teplotě od 20 do 150 °C; tímto způsobem lze dosáhnout molekulové hmotnosti od 200 000 do 400 000 g/mol. PE-HD je zpravidla nerozvětvený a proto dosahuje vyššího stupně krystalinity (60 – 80 %) a vyšší hustoty (0,94 – 0,97 g/cm³) než ostatní polyetyleny. [15]

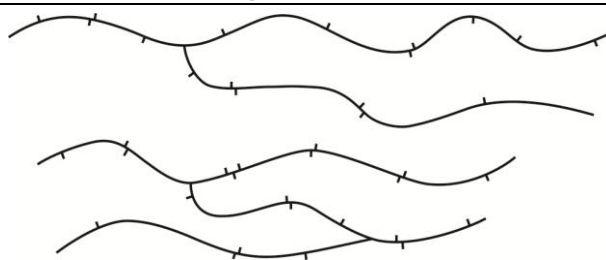


Obr. 1. 4: Schéma PE-HD [6]

Od začátku druhé poloviny 20. století zůstal PE-HD stěžejním materiálem pro výrobu domácích potřeb, přepravek pro láhve a přepravních kontejnerů, stejně jako objemných nádob na odpadky od 600 do 1100 litrů. Od 70. let 20. století se hojně využívá pro nádrže osobních automobilů, průkopníkem v této sféře byl koncern Volkswagen. Dalšími produkty automobilového průmyslu jsou např. kryty v motorovém prostoru. Hlavními produkty textilního průmyslu jsou vlákna, lana, popruhy a ostatní tkaniny. Výtlačným vyfukováním se vyrábějí zejména sáčky, pytle pro potravinářský průmysl, ale také pytle na odpadky. V neposlední řadě se z PE-HD vyrábějí vytlačované trubky do průměru 1600 mm na vodu, plyn a zesíťované trubky se využívají k podlahovému vytápění budov. PE-HD má výbornou chemickou odolnost a proto se využívá jako materiál pro konstrukce aparatur v chemickém průmyslu [8]. Celoevropská produkce plastů činí 45,9 Mt, přičemž PE-HD zabírá cca 12 % z této produkce. [4]

1.2.2 Nízko hustotní polyetylen (PE-LD)

PE-LD obsahuje značné množství postranních větví (Obr. 1. 5), což značně brání krystalizaci (krystalinita od 40 do 50 %); výsledkem je relativně nízká hustota od 0,915 do 0,935 g/cm³. Větve dlouhého řetězce PE primárně obsahují současně etylové a butylové skupiny. Při vysokotlaké polymeraci, tlaku 100 – 300 MPa a teplotě 150 – 275 °C, dochází za přítomnosti etylenu s 0,05 – 0,1 % kyslíku nebo peroxidu, jako katalyzátoru, v autoklávu nebo tubulárním reaktoru, k syntéze. Tímto způsobem, můžeme získat PE-LD s průměrnou molekulovou hmotností okolo 600 000 g/mol. PE-LD představuje polymer s dlouhými postranními řetězci. [1] [6] [8] [15]

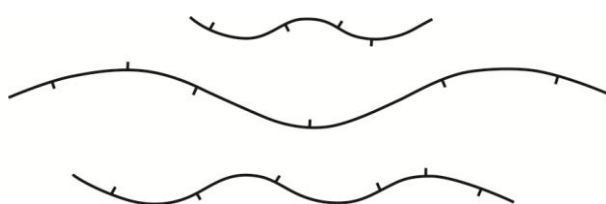


Obr. 1. 5: Schéma PE-LD [6]

PE-LD je nejvíce využíván jako obalový materiál, vyrábí se z něho sáčky, tašky, fólie, jakož i vícevrstvé fólie s bariérovou vrstvou. PE-LD fólie si rovněž našly využití v zemědělství. V telekomunikační sféře se vyrábějí kabely s izolacemi napěněného či nenapěněného PE-LD, rovněž se vyrábějí i PE-LD izolace silových kabelů. PE-LD je vhodný materiál pro izolace, kvůli výborným dielektrickým vlastnostem vlastního materiálu, ale taky kvůli možnosti zlepšení, zejména, teplotních vlastností metodou radiačního síťování popř. jinou metodou, kterou dojde k síťování PE-LD. Problematice zlepšování, zejména, teplotních vlastností je věnována kapitola 1.3 [8]

1.2.3 Lineární nízko hustotní polyetylen (PE-LLD)

PE-LLD obsahuje lineární řetězce polyetyleny s krátkými postranními řetězci alkylových skupin, nejčastěji to jsou etylové, butylové či hexylové skupiny, které jsou připojeny k hlavnímu řetězci v náhodných intervalech (Obr. 1. 6). PE-LLD je polymerizován pomocí vysoce účinných katalyzátorů (metallocenového typu) nebo je vyráběn kopolymerací etyleny s 1-alkenem. Jak již název PE-LLD napovídá tento materiál je kompromisem mezi PE-HD a PE-LD. Výskyt krátkých postranních řetězců (10 – 35 na 1000 atomů uhlíku) brání krystalizaci a proto je hustota PE-LLD (0,90 – 0,94 g/cm³) podstatně nižší než u PE-HD. [14] [6] [15]



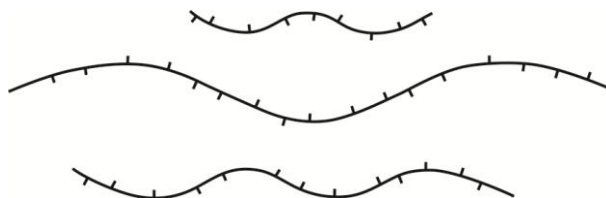
Obr. 1. 6: Schéma PE-LLD [6]

PE-LLD má podobné využití jako PE-LD, ale dosahuje lepších mechanických vlastností a disponuje vyšší odolností vůči praskání. Nicméně má nižší transparentnost, vyšší opotřebení a horší zpracovatelské podmínky. [8]

1.2.4 Velmi nízko hustotní polyetylen (PE-VLD)

PE-VLD stejně jako ultra nízko hustotní polyetylen (PE-ULD) je speciálním typem PE-LLD, který má mnohem větší koncentraci krátkých postranních vazeb, než je tomu u PE-LLD. Schematické zobrazení PE-VLD je znázorněno

na Obr. 1. 7. Rozestup krátkých postranních větví u PE-VLD zpravidla spadá do rozsahu 7 – 25 atomů uhlíku mezi větvemi, ve srovnání s PE-LLD je to rozsah 25 – 100 atomů uhlíku. Kvůli velkému množství postranních vazeb se stává z PE-VLD převážně amorfni termoplast s hustotou spadající do intervalu 0,905 – 0,915 g/cm³, u PE-ULD 0,890 – 0,905 g/cm³. [6] [15]



Obr. 1. 7: Schéma PE-VLD [6]

1.2.5 PE-HD s vysokou molární hmotností (PE-HD-HMW)

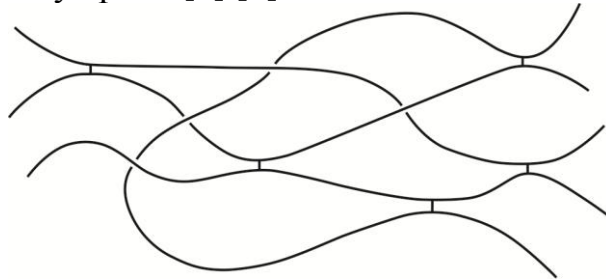
Mnoho fyzikálních a chemických vlastností má PE-HD-HMW stejné jako PE-HD, nicméně, PE-HD-HMW vyniká zejména vysokou rázovou (vrubovou) houževnatostí i za velmi nízkých teplot, velmi nízkým třením a opotřebením, stejně jako vysokou odolností vůči praskání. PE-HD-HMW s hustotou v rozsahu 0,942 – 0,954 g/cm³ má průměrnou molekulovou hmotnost od 500 do 1000 kg/mol, PE-HD s ultra vysokou molární hmotností (PE-HD-UHMW) s hustotou 0,93 – 0,94 g/cm³ má průměrnou molekulovou hmotnost od 3000 do 6000 kg/mol. PE-HD-HMW se vyrábí za přítomnosti speciálních katalyzátorů při nízkotlakém procesu. [8] [15] [18]

PE-HD-HMW se využívá primárně jako materiál s vysokou odolností vůči opotřebením a proto je velmi cenný u výstelek zásobníků a žlabů přepravujících uhlí, rudu, obilí, papír atd. Vytlačované a lisované výrobky se vyrábějí pro konstrukce textilních a strojních zařízení. Aplikace v chemickém průmyslu jsou zejména těsnění, filtry, části pump, kluzné tyče, válce, ozubená kola atd. Dále se využívá pro chirurgické implantáty, protézy a ostatní příslušenství. V běžném životě se můžeme setkat s povlaky lyží a bowlingových drah. [8]

1.2.6 Zesít'ovaný polyetylen (PE-X)

PE-X je fyzikálně nebo chemicky modifikovaný polyetylen, ve kterém jsou sousedící dlouhé řetězce kovalentně pospojovány do tří dimenzionální sítě (Obr. 1. 8). V kapitole 1.3 je podrobněji popsán postup modifikace PE. Hlavní výhodou, ale rovněž i nevýhodou je, že PE-X není již tavitelný, pouze za zvýšené teploty měkne a chová se jako pryž. PE-X krátkodobě může vydržet teplotu až 200 °C a proto se již nedá zpracovávat jako běžný termoplast; musí se volit speciální způsoby recyklace [19] [20]. PE-X je vysoce chemicky odolný materiál, který pouze botná při teplotách pohybujících se kolem teploty tání původního PE [21], popřípadě se může lehce rozpouštět. PE-X má široké využití v elektrotechnickém, automobilovém a strojním průmyslu. Vyrábějí se z něho

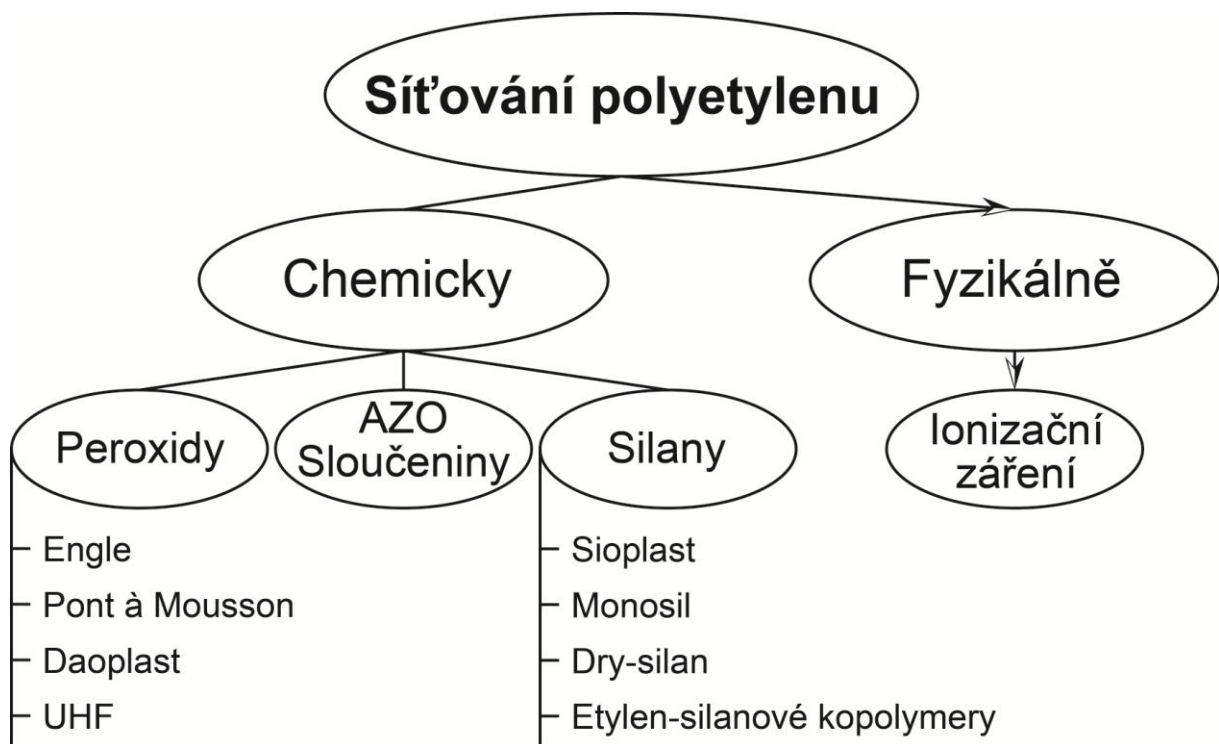
zejména izolace drátů a kabelů; trubky pro rozvod vody a v neposlední řadě trubky pro podlahové vytápění. [6] [8]



Obr. 1. 8: Schéma PE-X [6]

1.3 Modifikace polymerů

Čím dál více se rozvíjející plastikařský průmysl si žádá polymery s lepšími vlastnostmi. Proto se mnoho společností zabývá modifikací standardních polymerů, které pak často dosahují v určitých ohledech vlastností konstrukčních nebo dokonce High-Tech polymerů, přičemž cena modifikovaných polymerů je podstatně nižší než u konstrukčních nebo vysoce výkonných polymerů.



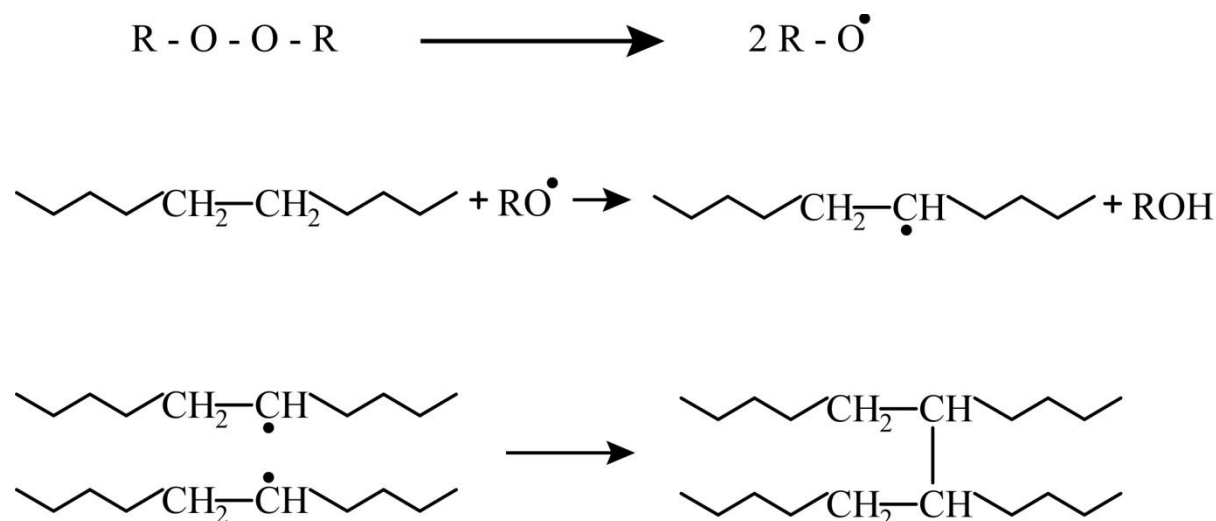
Obr. 1. 9: Metody síťování polyetylenů [22]

Nejčastěji využívanou modifikací polymerů je fyzikální modifikace, která spočívá v mísení několika polymerů nebo přidání organických či anorganických přísad. Fyzikální modifikace je často používaný postup vedoucí zejména ke zlepšení mechanických vlastností nebo snížení ceny. Vliv těchto úprav na teplotní odolnost polymerů je však málo významný. Zvýšení teplotní odolnosti je obvykle důsledkem vytvoření prostorové sítě. Síťování termoplastů je proces, který vede u daného termoplastu ke zlepšení řady vlastností včetně teplotní odolnosti.

Termoplasty však síťováním ztrácí svou základní vlastnost tj. možnost opakovatelného tavení, což přináší problémy i z hlediska možné recyklace. Prostorovou síť lze u termoplastů vytvořit pomocí peroxidu, azo sloučenin, silanu nebo vysokoenergetického záření (Obr. 1. 9). [22] [23] [24] [25]

1.3.1 Síťování pomocí peroxidu

Síťování pomocí peroxidu je využíváno více než 50 let. Je to běžná metoda síťování termoplastů, zejména polyetylenů. Jako iniciátor je zde použit organický peroxid (dicumyl peroxid). Mísení polyetylenu s peroxidem musí být prováděno při nižší teplotě, než je teplota rozkladu peroxidu. Následné síťování probíhá při vysoké teplotě a tlaku. Proces formování volných radikálů a samotného síťování je znázorněno na Obr. 1. 10. Komerčně využívané metody síťování pomocí peroxidu jsou Engel, Pont à Mousson, Daoplast a síťování pomocí vysokofrekvenčního vlnění (UHF). Nevýhodou síťování pomocí peroxidu jsou vysoké investiční náklady do zařízení, vysoká odpadovost a nízký výstupní výkon. [22] [24] [25] [26] [27] [28]



Obr. 1. 10: Schéma procesu síťování polyetylenu pomocí peroxidu [24]

1.3.2 Síťování pomocí azo sloučenin

Ve dvoustupňové metodě, azo sloučeniny (molekuly obsahující $-N=N-$ skupiny) např. alifatické azoestery jako 2,2'-azobis(2-ethoxypropan) jsou použity jako iniciátor síťování polyetylenu. Na zpracování nejsou kladeny žádné speciální požadavky, produkty můžeme vyrábět klasickými metodami, které jsou vhodné pro termoplasty, stejně jako u radiačního síťování. K síťování dochází až v další fázi a to buď ve vulkanizačním zařízení, nebo v solné lázni při vysoké teplotě (240 – 270 °C). Z tohoto důvodu během zpracování produktu nesmí dojít ke zvýšení teploty nad kritickou teplotu, jinak by došlo k síťování produktu již při zpracování. Síťování pomocí azo sloučenin je především určeno pro materiály s vyšší procesní teplotou jako PE-HD-HMW, protože teplota rozkladu azo sloučenin je mnohem vyšší než teplota rozkladu nejvíce stabilních

peroxidů. Výsledný produkt rozkladu azo sloučenin obsahuje dusík, metan, uhlík, kyslík, keton, alkyl acetát, a radikály které dokážou navázat vodík z řetězce polyetyleny, což vede k tvorbě sítě vazbou C–C. Azo sloučeniny jsou mnohem stabilnější než peroxidy, a v případě 2,2'-azobis(2-ethoxypropanu) produkty rozkladu obsahují radikály ethoxy propanu, které mohou reagovat s atomy vodíku v řetězci polyetyleny a vytvářet dvě alkylové makromolekuly. Nevýhodou běžných azo sloučenin může být nízká aktivita vytváření primárních radikálů během reakce, která vede k nízké účinnosti síťování. [22] [29]

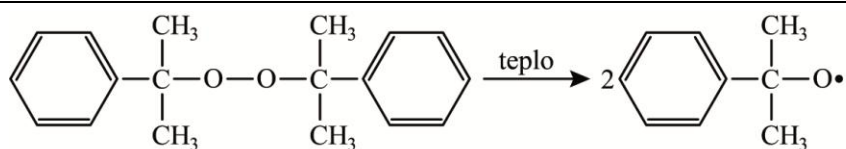
1.3.3 Síťování pomocí silanu

Síťování pomocí silanu jakožto síťovacího činidla, jehož hlavní složkou je křemík, obsahuje organickou i anorganickou složku v jedné molekule. Obecný vzorec může být zapsán $(X)_3Si-Y$, kde X zastupuje hydrolyzovatelnou skupinu (ethoxy, methoxy atd.), Y zastupuje organickou funkční skupinu (amino, methoxy, acetoxy, epoxy atd.), která reaguje s vodou a vytváří silanol (Si-OH). Pomocí silanu můžeme síťovat jak polyetylen, tak i některé další polymery např. polyvinyl chlorid, polypropylen, polyamid, polyvinyliden fluorid, etylen-propylenový kaučuk atd. [22] [24] [25]

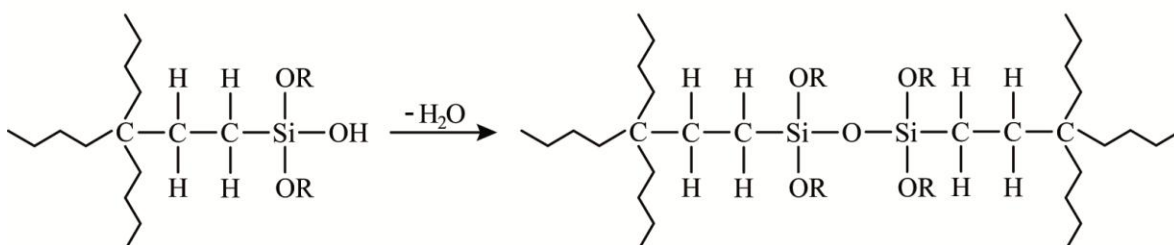
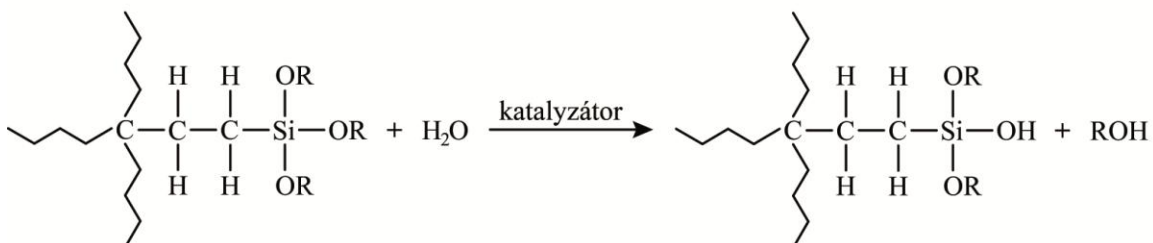
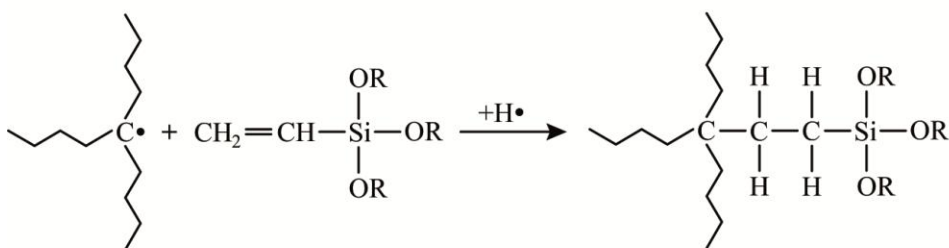
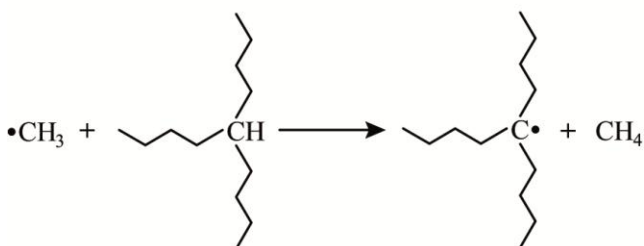
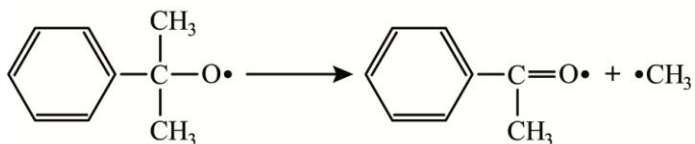
Jelikož silanové skupiny jsou polární, musíme vybrat vhodnou směs, která by zajišťovala kompatibilitu s polyetylenem, který je přirozeně nepolární. Vinyl alkoxy silany (např. vinylmethyldimethoxysilan, vinyltriethoxysilan nebo vinyltrimethoxysilan) jsou vhodné směsi pro tento druh reakce, kvůli jejich dvojným vazbám a schopnosti rychlého síťování. Vinyltrimethoxysilan je nejběžněji využívané síťovací činidlo ve výrobě síťovaného polyetyleny. [22] [24] [25]

Síťování polyetyleny pomocí silanu je vyvoláno vodou, po procesu roubování silanu na řetězec polyetyleny. Ve dvoustupňovém procesu je potřeba nejprve vybrat vhodný silan např. vinylalkoxysilan, který pomocí vinylové skupiny za přítomnosti relativně malého množství peroxidu, jako iniciátoru volnoradikálové reakce, se naroubuje na řetězec polyetyleny. Ve druhém stupni probíhá síťování výsledného kopolymeru v horké lázni nebo párou za přítomnosti katalyzátoru. Vlhkost vede k hydrolýze alkoxy skupin silanu a poté tyto hydroxylové skupiny se sráží do formy stabilní siloxanové vazby (síťování). Na Obr. 1. 11 je znázorněn proces síťování polyetyleny pomocí silanu za přítomnosti peroxidu. [22] [24] [25]

Výhodou síťování pomocí silanu je, že může probíhat až po zpracovatelském procesu, stejně jako síťování pomocí ionizačního záření. Další výhodou jsou nízké prvotní investice, snadné zpracování a poměrně dobré vlastnosti finálních produktů. Mezi nevýhody patří zejména velmi vysoká cena organosilanových směsí, které značně navyšují cenu původního materiálu. Další nevýhodou je dlouhá reakční doba, která je závislá na geometrii produktu, ve kterém můžeme pozorovat rozdíly v obsahu gelu, což ovlivňuje vlastnosti finálního produktu. [22] [24] [25] [30] [31]

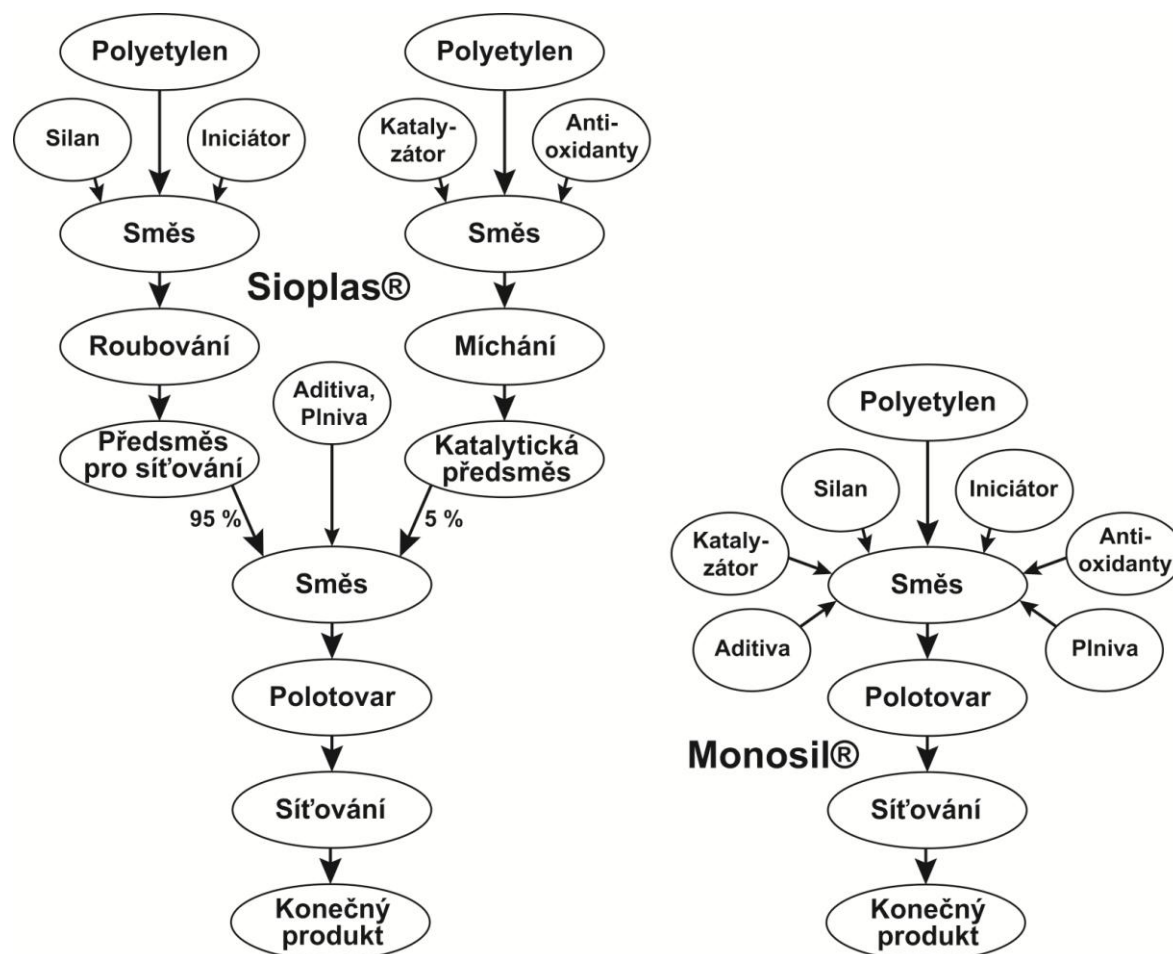


Dicumyl peroxid



Obr. 1. 11: Princip síťování polyetylenu pomocí silanu [22]

Komerčně využívané metody jsou dvoustupňová metoda Sioplas® (Obr. 1. 12 – vlevo) nebo jednostupňová metoda Monosil® (Obr. 1. 12 – vpravo) a Dry-silan. Další metodou je kopolymerace etylenu se silanem. [22] [24] [25]



Obr. 1. 12: Technologický postup síťování polyetylenu pomocí silanu [22]

Metoda Sioplas® byla vyvinuta v roce 1968 společností Midland Silicones Co. (Dow Corning Co.) [32]. V prvním stupni dochází k přidávání silanu a peroxidu do roztaveného polyetylenu, což vede k roubování polyetylenu silanem za přítomnosti katalyzátoru. Obvykle se používá vytlačovací stroj s vysokým smykem nebo dvoušnekový vytlačovací stroj. Můžou být použity i KO a Buss hnětiče. Z granulovací vytlačovací hlavy dostáváme naroubovaný polyetylen silanem pro další použití nebo pro uskladnění ve vakuovaných pytlích, aby nedošlo k předčasnému zesíťování vlivem vlhkosti. V druhém stupni dochází k výrobě konečného produktu, který se skládá z předsměsi (polyetylen, katalyzátor, antioxidanty, stabilizátory a maziva) a výše uvedeného naroubovaného granulátu v typickém poměru 5:95. Tato směs je zpracovávána běžnými zpracovatelskými metodami pro termoplasty. Následuje síťování v lázni nebo páře při teplotě 70 – 90 °C. [22] [24] [25] [33] [34]

Metoda Monosil® byla vyvinuta v roce 1974 společností BICC Limited and Establishments Maillefer SA [35]. Jedná se o jednostupňový proces, který

využívá speciální vytlačovací stroj s vysokým L/D poměrem. Maillefer vyvinul speciální šnek se specifickou geometrií s poměrem L/D 24 až 30, která zajišťuje metodě Monosil® využívat jednošnekové vytlačovací stroje. Všechny potřebné složky jsou dodávány do vytlačovacího stroje, ve kterém dochází současně k roubování polyetyleny silanem, jakož i k formování výsledného tvaru produktu. Nevýhodou tohoto procesu jsou zejména vysoké počáteční investice do zařízení a vysoký stupeň specializace řízení procesu. [22] [24] [25] [33] [34]

Metoda Dry-silan je poměrně nová metoda síťování polymerů s pomocí silanu. Je téměř shodná s metodou Monosil®, s tím rozdílem, že zde využíváme namísto kapalných přísad předsměsi, které obsahují silan, iniciátor a katalyzátor absorbovaný do porézní pryskyřice (obvykle polypropylen, etylen vinyl acetát nebo polyetylen). [22] [24] [25] [33] [34]

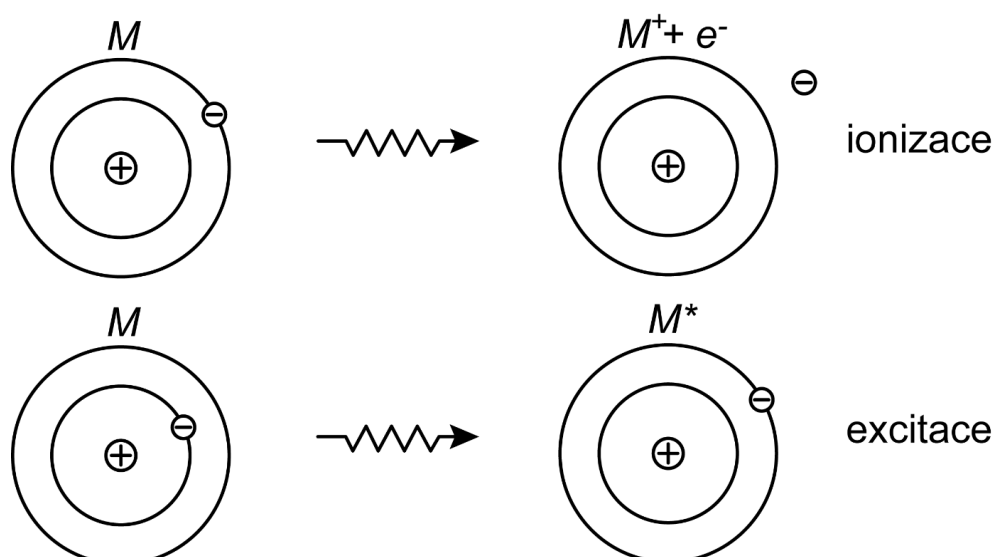
Etylen-vinyl silanové kopolymery jsou vyráběny volnoradikálovou polymerací podle původního procesu výroby nízko hustotního polyetyleny. Do reaktoru je dávkován etylen s malým množstvím vinyl silanu a stopovým množstvím iniciátoru volných radikálů (např. peroxidy nebo azo sloučeniny). Vytvořené radikály zahájí polymeraci za tlaku 200 – 300 MPa a teploty 200 – 350 °C. Před zpracovatelským procesem je etylen-vinyl silanový kopolymer smíchaný s katalyzátorem. Konečný produkt může obsahovat před síťováním až 75 % anorganických plniv (titanovou bělobu, uhličitán vápenatý, silikagely, saze, jíl atd.). [22] [24] [25] [33] [34]

1.3.4 Radiační síťování pomocí ionizačního záření

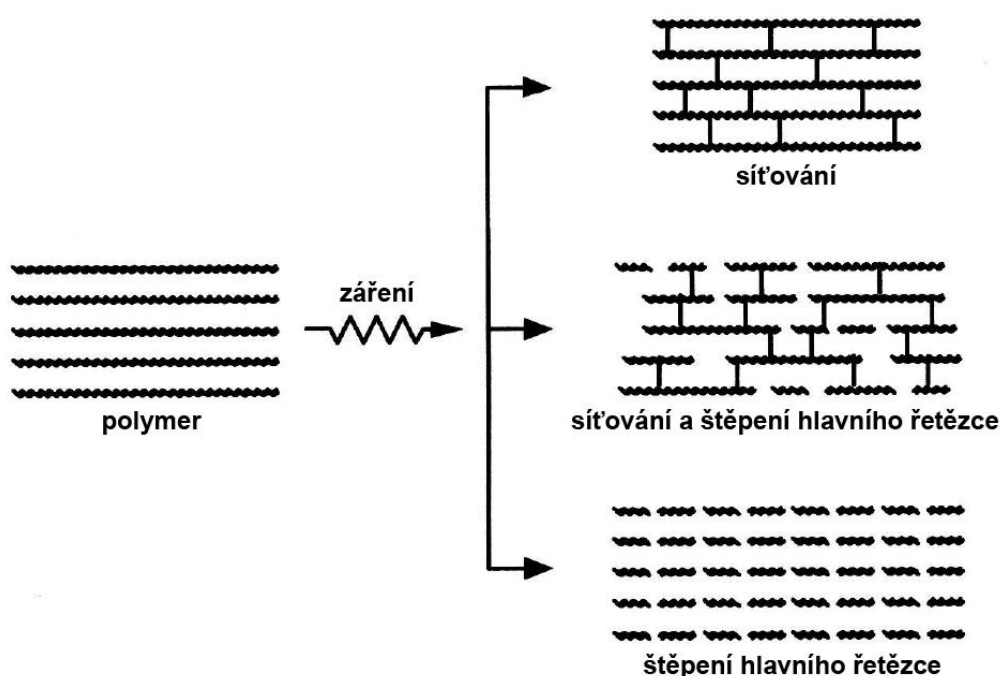
Ve 40. letech 20. století se po celém světě vytvářelo mnoho projektů zabývajících se nukleární energií. Zdroje radioizotopů a urychlovače elektronů poskytly vysokoenergetické ionizační záření, které připravilo hojnou půdu pro mnoho vědců, kteří se dodnes zabývají působením ionizačního záření na nejrůznější druhy materiálů. [25] [36] [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45]

V 50. letech 20. století začali vědci chápat, že některé polymery vlivem ionizačního záření síťují a jiné zase degradují, rovněž si všimli, že síťování zlepšuje mechanické, tepelné a jiné vlastnosti. Ovšem až v 60. letech 20. století byly publikovány dvě knihy, které podrobně popisují působení ionizačního záření na materiály a jejich změny vlastností. O publikování těchto knih se zasloužili Charlesby [46] a Chapiro [47]. I v dnešní době je studium radiačního síťování velmi frekventované, zejména z důvodů snadné realizace, která probíhá až po skončení zpracovatelského procesu na finálním produktu. [25] [37] [39] [48]

Síťování polymerů může probíhat vlivem γ záření z radioaktivního izotopu Co-60 (^{60}Co), β (elektronového) záření nebo rentgenového záření. Za předpokladu, že energie záření je vyšší než vazebná energie valenčních elektronů, se pak jedná o ionizaci. Pokud tato energie není dostatečně velká pro ionizaci, elektron se posouvá do vyšších vrstev a stává se z něho elektron excitovaný (Obr. 1. 13). [25] [40] [49]



Obr. 1. 13: Schéma ionizace a excitace [25]



Obr. 1. 14: Vliv ionizačního záření na polymery [25]

K radiačnímu síťování polymerů je nejčastěji využíváno účinku urychlených elektronů, zejména pro snadnou realizaci, jednoduché řízení procesu a rychlost dodání potřebné dávky záření. Současně se síťováním probíhá děj štěpení hlavního polymerního řetězce (Obr. 1. 14). Zda je polymer převážně síťující nebo degradující určuje hodnota G (Tab. 1. 1), která je definována poměrem mezi množstvím štěpných reakcí $G(S)$ a vzniklých příčných vazeb $G(X)$ v polymeru při absorbování energie 100 eV. Polymer s poměrem $G(S):G(X) < 1$ převážně síťuje, kdežto s poměrem $G(S):G(X) > 1$ převážně degraduje. [25] [40]

1.3.5 Výhody a nevýhody modifikací

Každá z výše uvedených metod modifikací polymerů má své výhody, ale rovněž i nevýhody a proto je vhodné vybrat správnou metodu pro danou aplikaci, která bude splňovat hlavně technologické a ekonomické požadavky. V Tab. 1. 2 je zobrazeno porovnání hlavních parametrů síťování jednotlivých procesů, které vycházejí z technologie každého procesu. [22] [24] [25]

Tab. 1. 2 Srovnání základních procesů modifikací polymerů [22]

	Peroxidy	Silany	Ionizační záření
Flexibilita procesu	Malá	Velmi dobrá	Velmi dobrá
Řízení provozu	Obtížné	Jednoduché	Obtížné
Zpracovatelské zařízení	Speciální	Standardní	Standardní
Rychlost procesu	Nízká	Vysoká*	Vysoká*
Investiční náklady	Vysoké	Nízké	Vysoké
Maximální tloušťka materiálu	S rostoucí tloušťkou klesá produkce	Bez omezení, klesá pouze rychlost síťování s rostoucí tloušťkou	Tloušťka je závislá na energii průniku elektronu
Zmetkovitost	Vysoká	Nízká	Žádná
Cena surovin	Nízká	Relativně vysoká	Nízká

* Rychlost procesu je stejná jako u výroby čistého polymeru

Výhodou radiačního síťování termoplastů pomocí ionizačního záření, zejména β (elektronového) záření je vysoká rychlost dodání potřebné dávky záření (sekundy). Síťování termoplastů probíhá za pokojové teploty na vzduchu, což můžeme považovat za energeticky výhodné, oproti chemickým metodám, kde teplo musí být dodáváno, aby proběhla síťovací reakce. Působením ionizačního záření však dochází k ohřátí polymerního materiálu o $0,43 - 0,95 \text{ }^\circ\text{C/kGy}$, a proto musí být volena vhodná dávka záření, aby nedošlo k poškození původního materiálu nadměrným ohřevem. Popřípadě se volí několikanásobné ozařování po nižších dávkách, které zajistí požadované vlastnosti koncového produktu. Další výhodou oproti chemickým metodám modifikací je snížení obsahu těkavých organických látek a potřebných toxických chemikálií, které jsou potřebné k dosažení síťovací reakce pomocí peroxidu a silanu. Proces radiačního síťování není závislý na vlhkosti prostředí, odpadá speciální balení do vakuovaných pytlů, které zajišťují konstantní podmínky bez přítomnosti vlhkosti, které jsou velmi důležité u procesu síťování pomocí silanu, aby nedošlo k předčasnému síťování. [22] [24] [25]

Nevýhody radiačního síťování termoplastů pomocí ionizačního záření vycházejí z podstaty vlastní technologie. Ačkoli provozní náklady na radiační síťování zpravidla nejsou vysoké, pořízení kompletního zařízení pro průmyslovou výrobu síťovaných výrobků je velice nákladnou záležitostí. V některých případech je vhodnější využít služeb společností, které se zabývají dlouhá léta radiačním síťováním termoplastů, popřípadě využít zařízení pro chemické síťování, které je zpravidla levnější. Radiační síťování probíhá v prostorách s vysokým krytím, zpravidla je to železo betonový komplex vystlaný olovem, který se nachází v podzemí. Specializovaný personál ovládající proces síťování z velína není v kontaktu s vysoce životem nebezpečným β zářením. Radiačně síťované termoplasty nejsou radioaktivní, jak by se na první pohled mohlo zdát. Termoplasty jsou ozařovány takovou energií (maximálně 10 MeV), aby docházelo pouze k procesu síťování a ne k trvalé či částečné radioaktivitě. [22] [24] [25]

Je důležité si uvědomit, že vlivem působení ionizačního záření vzniká v materiálu trvalá prostorová síť stejně jako u chemických způsobů síťování polymerů a proto i vlastnosti modifikovaných polymerů jsou obdobné. Radiační síťování probíhá až po zpracovatelském procesu, což na jednu stranu můžeme brát jako výhodu, ale na druhou stranu jsou to náklady navíc, které minimalizujeme velkoobjemovou produkcí s maximálním využitím zařízení. [22] [24] [25]

1.3.6 Aplikace radiačního síťování

Radiační síťování pomocí β (elektronového) záření díky již zmíněným výhodám, zejména čistou a bezpečnou technologií, si našlo široké uplatnění v nejrozličnějších průmyslových aplikacích. Proces síťování díky okamžitému a přesnému dodání potřebné dávky záření si vybudoval stěžejní místo v síťování izolací drátů a kabelů, teplem smrštitelných fólií a trubiček, trubek pro vodu a podlahového vytápění, rovněž jako mnoho dalších aplikací. [25] [37] [50] [51] [52] [53] [54]

Ionizační záření se v průmyslových aplikacích rozšířilo v široké míře s představením výroby smrštitelných trubiček z polyetylenu a radiačně síťovaných izolací drátů a kabelů, kterou uvedl ke konci 50. let 20. století Raychem. Dále se tato technika rozšířila zásluhou Goodyeara a Firestona do gumárenského průmyslu pro síťování některých konfekčních dílů používaných při výrobě plášťů pneumatik s cílem účelového zhoršení tokových vlastností. [25] [37]

Postupem času si radiační síťování našlo i další oblasti, kde se dodnes využívá, například v lékařství se kromě sterilizace uchytla výroba částí kloubních protéz (kolení, kyčelní atd.) z PE-HD-UHMW, které vynikají vysokou odolností proti opotřebení a velmi dobrou snášenlivostí v lidském těle. Speciální využití má radiační síťování ve výrobě hydrogelových obvazů, které jsou schopny absorbovat velké množství vody, materiál dokáže zvětšovat i zmenšovat svůj objem opakovaně podle aktuálního stavu pacienta, přičemž hydrogely mohou obsahovat určité látky, které urychlují léčení. [25] [37] [55] [56]

V dnešní době se radiační síťování v největší míře využívá hlavně pro síťování izolací drátů a kabelů, teplem smrštitelných trubiček, polymerních pěn, trubek, radiálních pneumatik, O – kroužků a mnoho finálních produktů z termoplastů zpracovávaných vstřikováním a dalšími technologiemi. [25] [37]

1.4 Teplotní odolnost polymerů

V posledních letech se velké množství prací zabývá objasněním změn fyzikálních vlastností polymerů a změn v chemické struktuře, když teplota vzroste nad únosnou mez. Tyto změny mohou nastat jak při samotném zpracovatelském procesu, tak při konečném použití výrobků z plastů. Teplotní odolnost je velmi důležitý parametr, který musíme brát v úvahu stejně jako mechanické vlastnosti. Polymery se využívají v široké škále aplikací a proto je potřeba tyto vlastnosti znát, abychom předešli předčasnému ukončení životnosti polymerního výrobku. [57]

Teplotní odolnost je velice úzce spjata s degradacemi, které probíhají v polymerních materiálech při zvýšených či vysokých teplotách. Zkoumání degradačních procesů je velice složitý problém, při kterém využíváme velké množství dosud známých metod. [58] [59] [60]

1.4.1 Metody termické analýzy

Metody termické analýzy se ukázaly jako užitečné nejen při definování vhodných zpracovatelských podmínek polymerů, ale také i jako pokyny pro jejich používání a získávání informací o vztazích mezi tepelnými vlastnostmi a strukturou polymerního řetězce. V posledních letech bylo vyvinuto několik uspořádání přístrojového vybavení tak, aby byla degradace analyzována jak kvalitativně, tak kvantitativně. Tepelný rozklad polymerů je zkoumán pomocí termogravimetrické analýzy (TG) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Nestabilní produkty můžeme kontinuálně sledovat pomocí hmotnostní spektroskopie (MS) a Fourierovy transformační infračervené spektroskopie (FTIR). Kombinované termoanalytické metody, jako například TG-MS nebo TG-FTIR, se zejména osvědčily jako velice výkonný nástroj pro studium strukturních změn organických sloučenin. [58] [61] [62]

Další skupinou termických analýz jsou analýzy termomechanické (TMA, DMA). Principem těchto analýz je vyhodnocení statických nebo dynamických mechanických vlastností v závislosti na teplotě. Získané výsledky z více termických analýz mohou poskytnout lepší porozumění mechanismu tepelné degradace. [58] [63]

1.4.2 Ostatní metody

V mnoha studiích je využito termických analýz k lepšímu porozumění výsledků mechanických zkoušek (tahová zkouška, zkouška tvrdosti, rázové zkoušky atd.) a morfologických zkoušek (SEM, TEM atd.). Zkoumání polymerů

zahrnuje velké množství fyzikálních a chemických zkoušek pro určení co nejvhodnějších materiálů pro dané aplikace. S rostoucími požadavky na teplotní odolnost roste i potřeba modifikovat polymery, které v poslední době stále více nahrazují standardní konstrukční materiály jako kovy, sklo, keramiku atd. [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70]

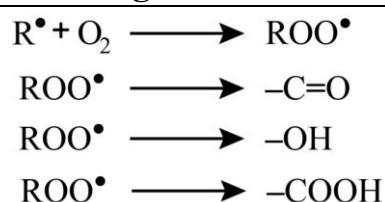
1.5 Teplotní odolnost síťovaného polyetylenu

Teplotní odolnost (vystavení materiálu vysokým teplotám) nemodifikovaného polyetylenu je poměrně nízká, v závislosti na procesu výroby může dlouhodobě pracovat v prostředí s maximální teplotou 80 – 100 °C (krátkodobě 90 – 120 °C) dle druhu PE a jeho teplotě tání, která se pohybuje v rozmezí 105 – 135 °C. Nemodifikovaný polyetylen je semikrystalický termoplast, který s rostoucí teplotou měkne, při dosažení teploty tání se mění v taveninu, která má viskoelastický charakter. V tomto stavu může být opakovaně zpracováván, při zchlazení dochází k zafixování tvaru (fyzikální proces). Teplotní odolnost můžeme zvýšit pomocí různých modifikací. Nově vytvořená prostorově orientovaná struktura zajistí, že modifikovaný termoplast již není tavitelný, ani rozpustný v rozpouštědlech, pouze může botnat. [8] [25] [57] [58] [71]

Teplotní odolnost je velmi úzce spjata s tepelnou degradací, která obvykle u polymerů probíhá prostřednictvím určitých mechanismů. Můžeme je obecně rozdělit do tří skupin:

- a) náhodné dělení řetězce,
- b) depolymerizace a
- c) odštěpení bočních skupin. [57]

Polyolefiny obecně degradují mechanismem náhodného dělení řetězce. Polyetylen je příkladným chováním, kdy dělení řetězce nastává volnoradikálovou reakcí. Je všeobecně známo, že polyetylen zahříváný v atmosféře bez kyslíku je tepelně stabilní až do teploty 280 °C, pak nastává pozvolný rozpad řetězců polyetylenu, nicméně při teplotě 350 °C tepelná degradace polyetylenu prudce vstoupá [57] [58]. Když je polyetylen zahříván v atmosféře s přítomností kyslíku, dochází k termooxidační reakci (Obr. 1. 16) a vzniku zejména karbonylů ($-C=O$), hydroxilů ($-OH$) a karboxylů ($-COOH$) [25]. Tyto změny ve struktuře se můžou projevit změnou barvy [72] anebo poklesem fyzikálních vlastností, zejména mechanických [73] [74] [75]. Mnoho vědeckých prací se zabývá studiem degradačních procesů za přítomnosti kyslíku i ve vakuu, či dusíkaté atmosféře atd. [59] [76] [77] [78]. Termooxidační procesy můžeme částečně eliminovat vhodnými antioxidanty a stabilizátory, které se chovají jako volné radikály, které pohlcují vzdušný kyslík a eliminují působení UV záření atd. [79]



Obr. 1. 16: Proces oxidace [25]

Smedberg, Andersson a mnoho dalších vědců se zabývá síťováním polyetyleny pomocí dicumyl peroxidu a testováním těchto materiálů, zejména pomocí FTIR spektroskopie, která určuje aktuální složení materiálu a průběh degradačních procesů. [80] [81] [82] [83] [84] [85]

Proces síťování polyetyleny pomocí silanu řeší ve své práci Jiao a kolektiv, kde studují hlavně stupeň krystalinity v závislosti na různých rychlostech chlazení [86]. Sirisinha a kolektiv studují stejnou problematiku síťování polyetyleny pomocí silanu, ale řeší zejména reologické a tepelné chování, jakožto TGA a HDT. [87]

Murray a kolektiv řeší ve své práci vliv dávky β záření na tepelné vlastnosti a strukturální změny PE-LD. Autoři potvrdili, že vlivem β záření, které působí na PE-LD na vzduchu při pokojové teplotě dochází k síťování a oxidaci, která se projevuje zvýšeným množstvím karbonylových skupin [88]. Han a kolektiv ve svém článku z roku 1999 popisují teplotní chování PE-HD při teplotě 150 °C po dobu 1000 hodin a dále cyklické teplotní namáhání z pokojové teploty na 150 °C (rychlost ohřevu 30 °C/h) a pozvolným ochlazením při pokojové teplotě. Zkušební tělesa byla zatížena 400 cykly, přičemž jeden cyklus trval jeden den. Byly využity metody NMR, DSC, WAXS a FTIR. Výsledky této studie ukázaly, že PE-HD je teplotně stabilní do 150 °C bez přístupu vzduchu (kyslíku) i po 1000 hodinách při této teplotě. Nicméně když je v atmosféře kyslík, můžeme z výsledků pozorovat, že nastává termooxidace, která se projevuje zvýšeným množstvím karboxylových a esterových skupin. Rovněž můžeme pozorovat zvyšující se podíl nekrytalické fáze u zkušebních těles, které byly vystaveny vzdušnému kyslíku. [89]

Jak již bylo zmíněno, mnoho vědců zkoumá procesy síťování a následné testování síťovaných termoplastů pomocí nejrozličnějších zkušebních metod (termických, strukturálních, mechanických či chemických), popřípadě zkoumají degradační procesy pomocí TGA či FTIR atd. Ovšem velmi málo prací se zabývá problematikou testování modifikovaných termoplastů během či po teplotním zatěžování. Na základě nově získaných informací může být určen teplotní rozsah, ve kterém se bude polymerní výrobek bezpečně pohybovat po celou dobu své životnosti. V průmyslu se stále nachází mnoho aplikací, ve kterých by síťované termoplasty mohly nahradit stále běžně používané materiály, jakožto dřevo, sklo, keramika, ocel atd. Ovšem tyto nové aplikace síťovaných termoplastů musí splňovat stejné požadavky, jako původní materiály, což vede k velké zodpovědnosti a tudíž i k nutnosti pečlivého testování těchto materiálů, které zajistí funkčnost po celou dobu životnosti v dané aplikaci.

2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce je studium vlivu dávky β (elektronového) záření na teplotní odolnost a mechanické vlastnosti vybraných termoplastů z řady polyetylenů, které jsou běžně komerčně zpracovávány. Zvolené materiály byly ozářeny v německé společnosti BGS GmbH & Co. KG, která má dlouholeté zkušenosti s ozařováním polymerních materiálů, což umožnilo použít dávky záření, které mají úzkou souvislost s průmyslovými aplikacemi. Získané výsledky mohou sloužit jako zdroj užitečných informací nejen pro výrobce a zpracovatele polymerních materiálů, ale také pro konstruktéry, kterým usnadní určení vyhovující dávky záření pro danou aplikaci, která bude splňovat jak kvalitativní, tak hlavně ekonomické požadavky. Dále si tato práce klade za cíl určit teploty, při kterých mohou modifikované termoplasty bezpečně pracovat, popřípadě definovat k jakým změnám dojde, zejména při krátkodobém teplotním zatížení nad definovanou mez (např. nad teplotou tání nemodifikovaného termoplastu).

Postup při řešení disertační práce:

- Volba vhodných typů polymerních materiálů.
- Příprava zkušebních těles dle normy ČSN EN ISO 527-2 [90] technologií vstřikování.
- Ozařování zkušebních těles pomocí β (elektronového) záření v definované škále dávek s ohledem na provozní možnosti využitého zařízení.
- Teplotní zatížení modifikovaných a nemodifikovaných zkušebních těles v teplotní komoře.
- Provedení mechanických zkoušek na připravených zkušebních tělesech.
- Provedení dalších testů umožňujících detailnější popis chování síťovaného polymeru.
- Statistické vyhodnocení naměřených hodnot.
- Porovnání naměřených veličin a určení vzájemných korelací.

3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Oblast studia teplotní odolnosti polymerních materiálů je velice široká, můžeme zkoumat tepelně-degradační procesy, stejně jako mechanické vlastnosti při i po teplotním zatížení. Disertační práce se zaměřuje zejména na studium změn mechanických vlastností termoplastů po teplotním zatížení, které se pohybovalo pod a nad teplotou tání původního (nemodifikovaného) polymeru.

3.1 Příprava zkušebních těles

3.1.1 Výběr polymerního materiálu

Pro účely zkoumání teplotní odolnosti radiačně síťovaných polymerních materiálů byla vybrána skupina polyolefinů. Byli vybráni dva zástupci z této skupiny materiálů, kteří jsou v průmyslu radiačního síťování nejvíce využíváni, a to nízko a vysoko hustotní polyetylen od společnosti DOW. Prvním typem je nízko hustotní polyetylen (DOW LDPE 780 E), který je dodáván jako granulát s hustotou $0,923 \text{ g/cm}^3$ a indexem toku taveniny 20 g/10 min (podrobnější popis viz materiálový list – příloha PI). Druhým typem je vysoko hustotní polyetylen (DOW HDPE 25055 E), který je rovněž dodáván ve formě granulátu s hustotou $0,955 \text{ g/cm}^3$ a indexem toku taveniny 25 g/10 min (podrobnější popis viz materiálový list – příloha PII).

Polyetyleny jsou materiály, které převážně síťují při působení vysokoenergetického záření, na rozdíl např. od PP nebo polyamidů, které potřebují pro radiační síťování přídavek okolo 5 % polyfunkčního monomeru jako síťovací činidlo. Polyetyleny mají poměrně nízkou teplotu tání, což je pro naše experimenty žádoucí, protože s rostoucí teplotou tání rostou požadavky na přístrojové vybavení.

3.1.2 Příprava zkušebních těles

Výroba zkušebních těles byla prováděna na dvou vstřikovacích strojích dle normy ČSN EN ISO 572-2 [90]. První, ARBURG ALLROUNDER 420 C 1000 – 350 byl využit k výrobě velkých zkušebních těles pro tahovou zkoušku (typ 1A) a druhý, ARBURG ALLROUNDER 170 U byl použit k výrobě malých zkušebních těles pro rázovou zkoušku v tahu (1BA). Parametry vstřikovacího procesu byly nastaveny dle doporučení výrobce materiálů, Tab. 3. 1 a Tab. 3. 2.

3.1.3 Ozařování zkušebních těles

Ozařování zkušebních těles bylo prováděno v Německu ve spolupráci se společností BGS GmbH & Co. KG. Zdrojem β (elektronového) záření byl vysokonapěťový urychlovač typu Rhodotron o maximální energii 10 MeV. Z provozních důvodů urychlovačů a souvisejících zařízení byly použity dávky záření 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy. [5]

Tab. 3. 1 Procesní parametry VS ARBURG ALLROUNDER 170 U

Procesní podmínky	PE-LD	PE-HD
Vstřikovací rychlost [mm/s]	40	40
Vstřikovací tlak [MPa]	60	60
Dotlak [MPa]	40	40
Doba dotlaku [s]	30	30
Dráha dávkování [mm]	48	48
Doba chlazení [s]	30	30
Teplota formy [°C]	40	40
Teploty pásem plastikační jednotky	PE-LD	PE-HD
Teplota vstupního pásma [°C]	170	180
Teplota přechodového pásma [°C]	180	190
Teplota výstupního pásma [°C]	185	195
Teplota trysky [°C]	190	200

Tab. 3. 2 Procesní parametry VS ARBURG ALLROUNDER 420 C 1000 – 350

Procesní podmínky	PE-LD	PE-HD
Vstřikovací rychlost [mm/s]	60	60
Vstřikovací tlak [MPa]	80	80
Dotlak [MPa]	60	60
Doba dotlaku [s]	30	30
Dráha dávkování [mm]	40	40
Doba chlazení [s]	35	35
Teplota formy [°C]	40	40
Teploty pásem plastikační jednotky	PE-LD	PE-HD
Teplota pod násypkou [°C]	60	60
Teplotní pásmo 1 [°C]	190	200
Teplotní pásmo 2 [°C]	195	205
Teplotní pásmo 3 [°C]	200	210
Teplotní pásmo 4 [°C]	205	225
Teplota trysky [°C]	210	230

3.1.4 Teplotní zatížení zkušebních těles

Nemodifikovaná zkušební tělesa i tělesa modifikovaná radičním síťováním byla následně podrobena teplotnímu zatížení v teplotní komoře. Teplotní zatížení zkušebních těles bylo provedeno při teplotě pod i nad teplotou tání

původního materiálu. Hlavním cílem práce je studium změn mechanických vlastností testovaných termoplastů po aplikaci teplotní zátěže. Ohřívání a ochlazování zkušebních těles probíhalo opakovaně, aby bylo umožněno posoudit změny vlastností po několika zatěžujících cyklech, tj. za podmínek, které mohou nastat v průběhu provozu.

Zkušební tělesa jsou zahřívána mezi dvěma ocelovými deskami tloušťky 6 mm. Aby nedošlo k případnému přilnutí zkušebních těles k ocelovým deskám, jsou mezi ocelové desky a zkušební tělesa vloženy papíry na pečení, které plně vyhovují této aplikaci. Na začátku cyklu teplotního zatížení zkušebních těles má celý tento systém stejnou počáteční teplotu (pokojovou teplotu 23 °C). Následně dochází k vložení ocelových desek se zkušebními tělesy do vyhřáté teplotní komory po dobu jedné hodiny. Po uplynutí této doby jsou ocelové desky se zkušebními tělesy vyjmuty z teplotní komory a při pokojové teplotě (23 °C) celý systém pozvolna chladne. Pro snazší orientaci jsou cykly teplotního zatížení zkušebních těles znázorněny v Tab. 3. 3.

Tab. 3. 3 Teplotní zatížení zkušebních těles

Materiál	Dávka záření	Počet cyklů ohřevu	Teplotní zatížení
PE-LD	0 – 198 kGy	1	Ohřev při (90 ± 3) °C po dobu (3600 ± 180) s
	0 – 198 kGy	5	
	99 – 198 kGy	1	Ohřev při (140 ± 3) °C po dobu (3600 ± 180) s
	99 – 198 kGy	5	
PE-HD	0 – 198 kGy	1	Ohřev při (110 ± 3) °C po dobu (3600 ± 180) s
	0 – 198 kGy	5	
	99 – 198 kGy	1	Ohřev při (160 ± 3) °C po dobu (3600 ± 180) s
	99 – 198 kGy	5	

3.2 Metodika provedených zkoušek

Metody měření byly zvoleny tak, aby popsaly v co nejširším rozsahu zkoumané veličiny, které mohou mít určitou souvislost s aplikovanou dávkou záření či aplikovaným teplotním zatížením. Byly zvoleny metody termické analýzy, mechanické zkoušky (statické i rázové) a v neposlední řadě byla vyhodnocována struktura na skenovacím elektronovém mikroskopu.

3.2.1 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) byla provedena dle normy ISO 11359 [91] na zkušebním zařízení DMA 7e PERKIN ELMER. U zkušebních těles byla nejdříve teplota nastavena na 50 °C s výdrží 1 minuta, následně probíhalo zahřívání z 50 °C na 250 °C při rychlosti 20 °C/min za současného působení zkušební sondy vtlačované do zkušebního tělesa silou 160 mN.

3.2.2 Tvarová stálost za tepla

Vizuální pozorování probíhalo na zkušebních tělesech, která byla jak neozářená, tak ozářená dávkou záření 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy. Pozorování probíhalo po dobu patnácti minut při teplotě 230 °C, kdy do vyhřáté teplotní komory byla vložena zkušební tělesa, která byla volně položena na ocelové desce, jež byla chráněna pečícím papírem, aby nedošlo k případnému nežádoucímu přilnutí. Následně byly vyhodnocovány tvarové změny oproti původnímu teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu.

3.2.3 Teplota měknutí dle Vicata

Teplota měknutí dle Vicata (VST) byla měřena ve spolupráci s Polymerním Institutem v Brně na přístroji HDT 6 Vicat CEAST typ 6921. Zkouška byla prováděna v souladu s normou ČSN EN ISO 306/A50 [92]. Zatížená zkušební tělesa silou 10 N byla ponořena do oleje, který byl z teploty okolí od počátku zkoušky ohříván rychlostí 50 °C/h. Zaznamenání teploty měknutí dle Vicata probíhalo automaticky při průniku hrotu o průřezu 1 mm² do 1 mm hloubky zkušebního tělesa.

3.2.4 Kríповé chování v tahu za zvýšené teploty

Krípové chování v tahu bylo měřeno dle normy ČSN EN ISO 899-1 [93] na zařízení dle užitého vzoru č. UV 2012-27187 [94]. Byly provedeny dva testy pro každý z materiálů, v prvním případě byly oba materiály zatěžovány po dobu 20 hodin při teplotě 80 °C (počáteční napětí – PE-LD 1,33 MPa; PE-HD 5,29 MPa), v druhém případě PE-LD bylo zatěžováno po dobu 0,5 hodiny při teplotě 90 °C (počáteční napětí 1,95 MPa) a PE-HD bylo zatěžováno po dobu 0,5 hodiny při teplotě 110 °C (počáteční napětí 3,55 MPa). Z naměřených dat bylo vyhodnoceno poměrné prodloužení a krípový modul v tahu.

3.2.5 Gelová zkouška a stupeň nabotnění

Gelová zkouška se provádí za účelem změření obsahu nefiltrovatelné fáze – gelu daného materiálu dle normy ČSN EN ISO 10147 [95]. Byla připravena zkušební tělesa o hmotnosti cca 0,2 g, která byla vložena do připravené drátěné tkaniny o velikosti ok (125 ± 25) μm. Celý tento systém se vařil v xylenu při teplotě 140 °C po dobu (8 ± 0,1) hodin a sušil v sušárně s nucenou ventilací a odsáváním par při teplotě (140 ± 2) °C po dobu cca 3 hodin. Obsah gelu (G_x) je podílem hmotnosti vzorku po vysušení k počáteční hmotnosti vyjádřená v procentech.

Zkouška botnění byla provedena na základě normy ČSN ISO 1817 [96], která je především určena pro elastomery. Zkouška botnění probíhala v xylenu při

teplotě 100 °C u PE-LD a 120 °C u PE-HD. Počáteční hmotnost zkušebních těles byla cca 0,2 g. Hmotnost zkušebních těles byla zaznamenávána v časových intervalech 1, 2, 4 a 7 hodin, kdy došlo k rovnovážnému stavu.

3.2.6 Tahová zkouška

Tahové vlastnosti byly měřeny na zkušebním stroji ZWICK 1456 dle normy ČSN EN ISO 527-1 [97]. Pro oba použité materiály byla použita rychlost posuvu příčnicku 50 mm/min. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Test Expert a byly zjišťovány hodnoty modulu pružnosti v tahu (E [MPa]), napětí (σ [MPa]) a poměrného prodloužení (ε [%]) při pokojové teplotě.

3.2.7 Rázová zkouška v tahu

Zkouška rázové houževnatosti v tahu byla uskutečněna na zkušebním stroji ZWICK HIT50P dle normy ČSN EN ISO 8256 [98]. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Test Expert II a byly zjišťovány hodnoty rázové houževnatosti v tahu (a_{tU} [kJ/m²]) při pokojové teplotě.

3.2.8 Zkouška mikrotvrdomosti

Zkouška byla uskutečněna na měřícím přístroji Micro Combi Tester od společnosti CSM Instruments. Měření probíhalo za pokojové teploty metodou Depth Sensing Indentation (DSI) dle normy ČSN EN ISO 14577-1 [99] zatěžující silou 1 N po dobu 90 sekund. Vyhodnocována byla vtisková tvrdost (H_{IT} [MPa]), vtiskový modul (E_{IT} [MPa]), vtiskové tečení (C_{IT} [%]), elastická deformační práce (W_e [μJ]), plastická deformační práce (W_p [μJ]) a koeficient zpětné deformace (η_{IT} [%]).

3.2.9 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Měření bylo prováděno na zařízení DSC 1 od společnosti METTLER TOLEDO. Zkušební vzorky o navážce ($10 \pm 0,1$) mg byly zalisovány do hliníkových (Al) pánviček s víčky. Jako reference byla použita prázdná Al pánvička. Měření probíhala v teplotním rozsahu (20 – 190) °C rychlostí ohřevu i chlazení při prvním a druhém cyklu 10 °C/min v inertní dusíkové (N₂) atmosféře s průtokem média 20 ml/min. Výsledky byly vyhodnocovány pomocí programu STAR^e, METTLER TOLEDO.

3.2.10 Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)

Metoda zkoumá změny v krystalické struktuře na základě vyhodnocování rentgenových spekter, která byla měřena přístrojem od firmy PANalytical X'Pert PRO s monochromatickým zářením CuK α filtrovaným přes niklový filtr. Všechna měření byla řízena při 40 kV a 30 mA. Snímání metodou odrazu

probíhalo rychlostí $3,1^\circ 2\Theta$ v rozsahu $5 - 30^\circ 2\Theta$. Krystalinita byla vypočítána jako poměr ploch píků vůči snímané oblasti pod křivkou v procentech.

3.2.11 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Struktura lomových ploch byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL 7500F. Lomové plochy pro SEM se připravovaly přelomením zkušebních těles po zchlazení v tekutém dusíku. Zkušební tělesa s lomovými plochami byla pomocí disperzního lepidla přilepena k terčikům a pokovena zlatem v argonové atmosféře na naprašovacím zařízení Balzars. SEM obrázky byly snímány ve formátu *.bmp programem PC SEM. Použité urychlovací napětí bylo 15 kV a pracovní vzdálenost (WD) od 6 do 9 mm.

3.2.12 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Měření bylo prováděno na přístroji Nicolet AVATAR 320 (ThermoNicolet Instruments Co., Madison, USA) v módu ATR (technika zeslabené úplné reflexe) s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} a počtem skenů 64 v rozsahu $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí OMNIC Software 8.2.

3.3 Statistické vyhodnocení naměřených dat

K vyhodnocení naměřených dat bylo využito programů MS Excel 2007 a Minitab 16, které se vzájemně doplňují svou vybaveností. Statistické vyhodnocování probíhalo v souladu s normou ČSN ISO 2602 [100], která stanovuje statistickou interpretaci výsledků zkoušek, zejména určení odhadu průměrů a konfidenčních intervalů. V celé práci je předpokládáno, že konečný či nekonečný základní soubor se řídí základním (Gaussovým) rozdělením pravděpodobnosti. Jelikož tohoto souboru reálně dosáhnout nelze, využíváme výběrový statistický soubor dat, který obsahuje určitý počet měření n . Velikost výběrového statistického souboru určuje přesnost měření, doporučuje se počet měření n minimálně deset. [100] [101] [102]

Kvantil je hodnota, která rozděluje soubor hodnot určitého statického znaku na dvě části – jedna obsahuje ty hodnoty, které jsou menší (nebo stejné) než tento kvantil, druhá část naopak obsahuje hodnoty, které jsou větší (nebo stejné) než kvantil. Tento kvantil je označován jako medián, který je považován za prostřední hodnotu z lichého souboru dat, ze sudého je to aritmetický průměr prostředních dvou hodnot. Medián není závislý na velikosti výběrového statistického souboru, někdy se to jeví jako výhodné, protože eliminuje vychýlené hodnoty, které ovlivňují výsledek odhadu aritmetického průměru X . [100] [101] [102]

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

Odhad rozptylu naměřených hodnot, označovaný jako výběrový rozptyl $s^2(x_i)$ je určen vztahem:

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

Odmocninou výběrového rozptylu je získána výběrová směrodatná odchylka $s(x_i)$, která charakterizuje rozptyl naměřených hodnot kolem výběrového průměru X . Rozptyl výběrových průměrů $s^2(X)$ se určí ze vztahu:

$$s^2(X) = \frac{s^2(x_i)}{n} \quad (3)$$

Směrodatná odchylka výběrových průměrů $s^2(X)$ je zvolena za standardní nejistotu typu A (označení u_A), která je způsobena náhodnými chybami, jejichž příčiny se považují všeobecně za neznámé. Stanovují se z opakovaných měření stejné hodnoty měřené veličiny za stejných podmínek (tj. statistickou analýzou série pozorování). Nejistota se stoupajícím počtem opakovaných měření se zmenšuje. [100] [101] [102]

$$u_A \equiv s(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{n \cdot (n - 1)} \quad (4)$$

Pokud je počet opakovaných měření menší než deset a není možné učinit kvalifikovaný odhad na základě zkušeností, určí se korigovaná nejistota u_{Ak} ze vztahu:

$$u_{Ak} = k \cdot s(X) \quad (5)$$

Kde k je koeficient závislý na počtu opakovaných měření, jak je uvedeno v Tab. 3. 4. [100] [101] [102]

Tab. 3. 4 Hodnoty korekčních koeficientů pro různé počty opakovaných měření

n	9	8	7	6	5	4	3	2
k	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,7	2,3	7,0

4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

Oblastí studia je zejména mechanické a termomechanické chování radiačně síťovaných polymerů v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. Byly vybrány zkoušky, které umožňují objasnit jak samotný vliv dávky záření na teplotní odolnost, tak vliv teplotního zatížení na polymerní materiály různě modifikované radiačním síťováním. Velice účinným nástrojem pro popis teplotní odolnosti se ukázal záznam z termomechanické analýzy, který sloužil jako stěžejní materiál pro přípravu a uskutečnění ostatních testů, které dále doplňují výsledky této analýzy.

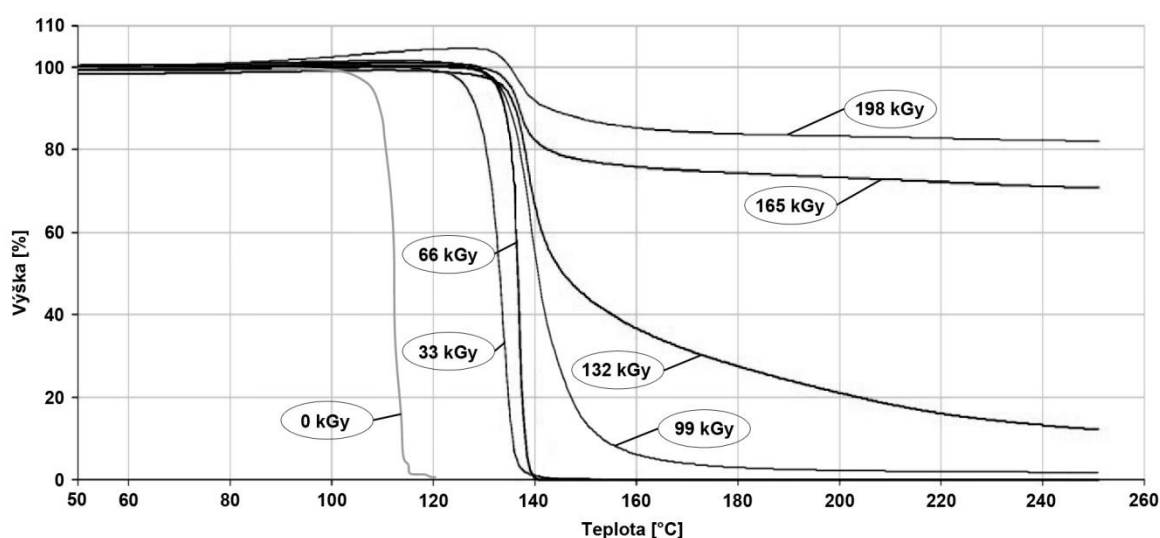
4.1 Vliv dávky záření na vlastnosti polyetylenu

Vliv dávky záření na změnu vlastností PE-LD a PE-HD byl zkoumán pomocí termomechanické analýzy, vizuálního pozorování v teplotní komoře, teploty měknutí dle Vicata, křivového chování, obsahu gelu a botnání v xylenu.

4.1.1 Termomechanická analýza (TMA)

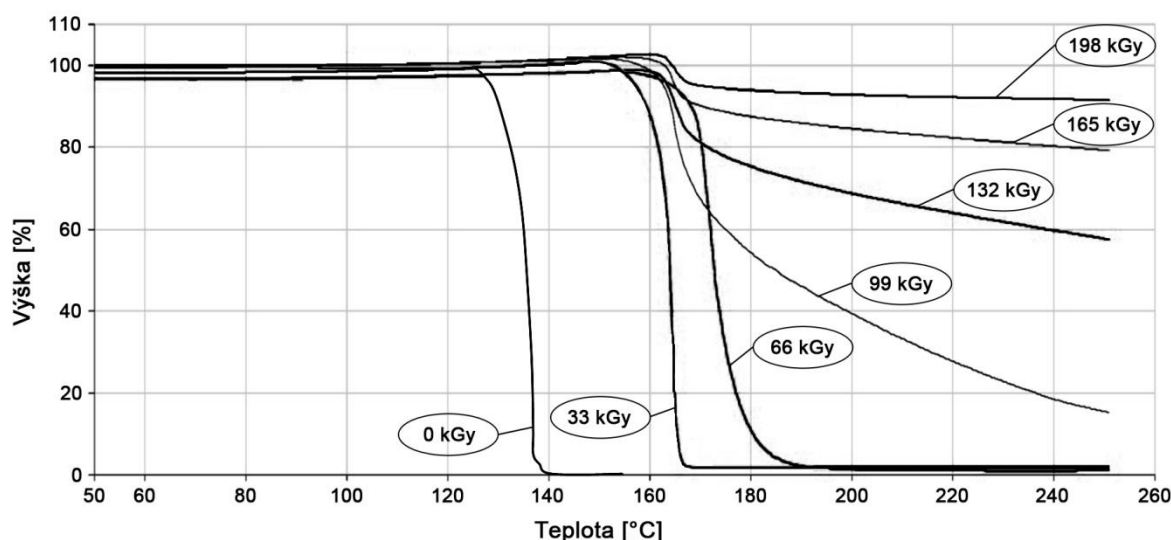
První zvolenou zkouškou byla termomechanická analýza (TMA), která se projevila jako velmi účinný nástroj pro popis chování polymerů při různých teplotách charakterizované průnikem měřící sondy do zahřívajícího zkušební tělesa.

Na Obr. 4. 1 je znázorněn záznam termomechanické analýzy PE-LD. Neozářené zkušební těleso PE-LD (0 kGy) se taví při teplotě 115 °C. U ozářených těles s dávkou záření nižší než 99 kGy se bod měknutí posouvá k teplotě 140 °C. U vyšších dávek záření došlo pouze k částečné penetraci měřící sondy do zkušební tělesa. Měřící sonda pronikla pouze do hloubky 20 % u zkušební tělesa ozářeného dávkou 198 kGy. Tato zkouška ukázala výrazné zlepšení teplotní odolnosti radiačně síťovaného PE-LD, zejména u dávek záření 165 a 198 kGy.



Obr. 4. 1: Termomechanická analýza – PE-LD

Na Obr. 4. 2 je zobrazen záznam termomechanické analýzy PE-HD. Neozářené zkušební těleso PE-HD (0 kGy) se taví při teplotě 135 °C. U ozářených těles s dávkou záření nižší než 66 kGy bod měknutí se posouvá k teplotě 170 °C. U vyšších dávek záření došlo pouze k částečné penetraci měřící sondy do zkušebního tělesa. Měřící sonda pronikla do hloubky 10 % u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy. U radiačně síťovaného materiálu PE-HD lze pozorovat výrazné zlepšení teplotní odolnosti, která roste s dávkou záření.



Obr. 4. 2: Termomechanická analýza – PE-HD

4.1.2 Tvarová stálost za tepla

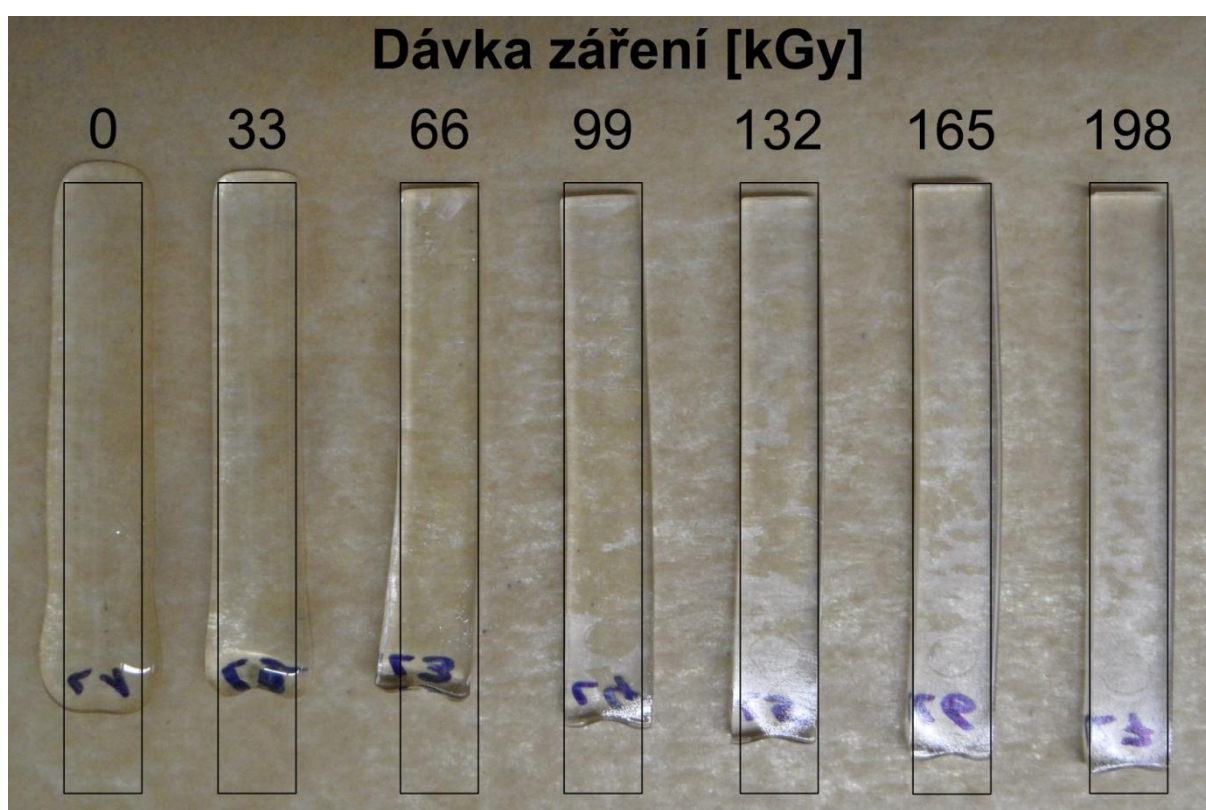
Zkouška tvarové stálosti za tepla je orientační zkouškou, u které můžeme pozorovat, jak se mění tvar zkušebních těles s rostoucí dávkou záření. Původní tvar teplotně nezatížených zkušebních těles je vyznačen obdélníkem černé barvy, aby lépe vyniklo, k jaké změně po teplotním zatížení 230 °C po dobu 15 minut došlo.

Obr. 4. 3 znázorňuje tvarovou změnu, ke které došlo u PE-LD vlivem teplotního zatížení. Můžeme pozorovat, že radiačně nezatížené zkušební těleso (0 kGy) se roztavilo a tudíž nelze pozorovat ani náznak původního tvaru. Rovněž u zkušebního tělesa PE-LD s dávkou záření 33 kGy nelze rozpoznat původní tvar. Ovšem u zkušebního tělesa PE-LD s dávkou záření 66 kGy je už patrný tvar původního zkušebního tělesa před teplotním zatížením, ale došlo k deformaci, která je viditelná zejména ve zkrácení zkušebního tělesa o 15 % vůči původnímu teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu. S rostoucí dávkou záření se zmenšuje deformace zkušebních těles, kde zkušební těleso PE-LD s dávkou záření 198 kGy se zkrátilo pouze o 5 % z původní délky teplotně nezatíženého zkušebního tělesa.

Na Obr. 4. 4 je znázorněna změna tvaru, ke kterému došlo vlivem teplotního zatížení zkušebních těles PE-HD. Jak je patrné z obrázku, tvarové změny jsou

podstatně menší než u PE-LD. Rovněž došlo k roztavení zkušební tělesa, které nebylo modifikováno radiačním síťováním (0 kGy). Nicméně i s nízkou dávkou záření vzrostla tvarová stálost natolik, že je patrný tvar původního teplotně nezatíženého zkušební tělesa. Došlo k mírnému smrštění, které je vidět zejména v délce zkušební tělesa. S rostoucí dávkou záření můžeme pozorovat zlepšení tvarové stálosti za tepla, kdy u zkušební tělesa s dávkou záření je viditelná pouze minimální deformace v porovnání s teplotně nezatíženým zkušebním tělesem.

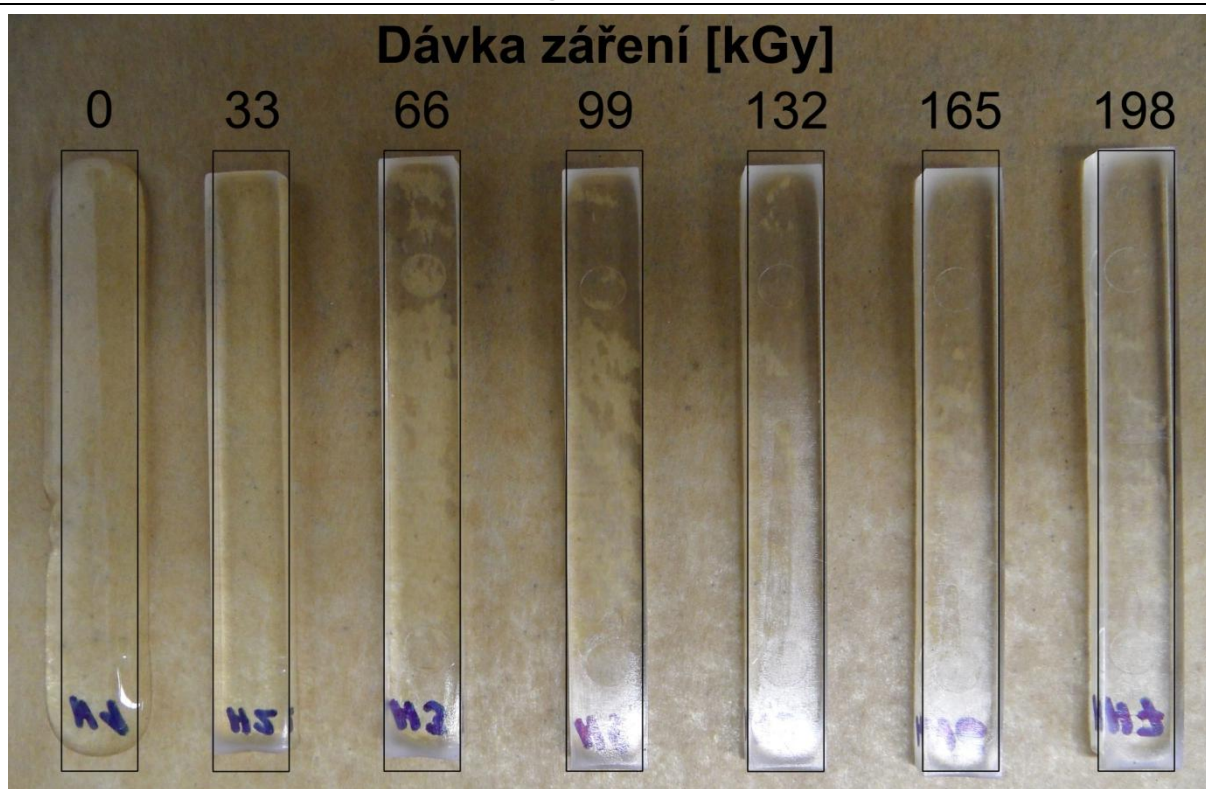
Výsledky tvarové stálosti nepřímo potvrdily, že rostoucí dávka záření má pozitivní vliv na teplotní odolnost, což bylo rovněž potvrzeno i TMA. Ve své diplomové práci z roku 2011 se podrobněji zabývám tvarovými změnami radiačně síťovaných polymerů při různých teplotách, kde rovněž byl potvrzen významný vliv radiačního síťování na teplotní odolnost modifikovaných termoplastů. [103]



Obr. 4. 3: Tvarová stálost po 15 minutách při teplotě 230 °C – PE-LD

4.1.1 Teplota měknutí dle Vicata

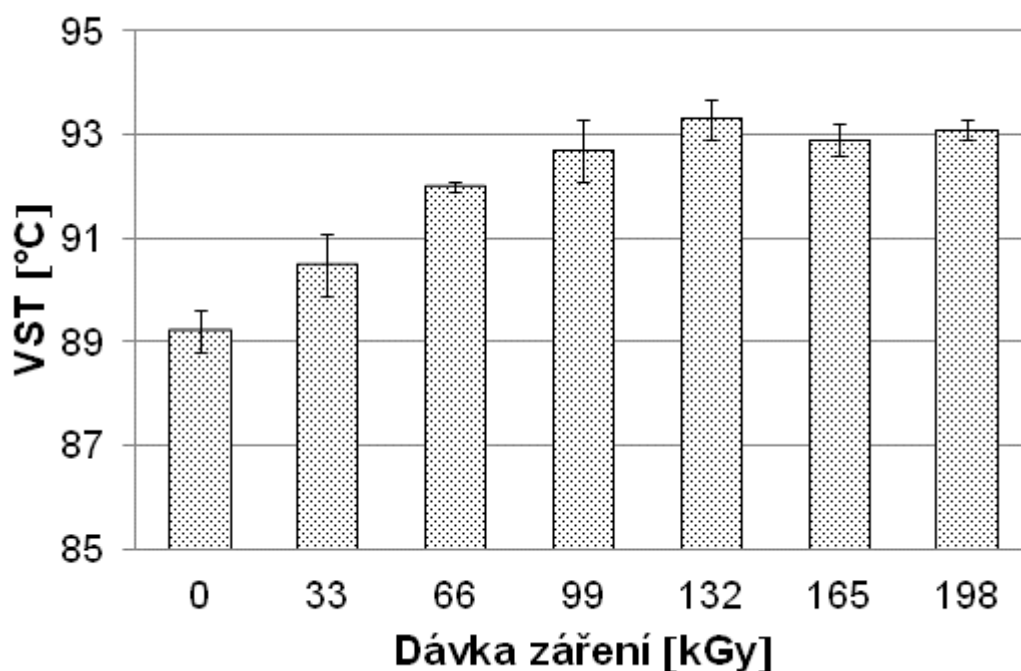
Stanovení teploty měknutí dle Vicata vychází z principu TMA pracující v penetračním módu, kdy hrot o průřezu 1 mm² je vtlačován do materiálu silou 10 N oproti TMA, kde měřicí sonda je přitlačována silou pouze 160 mN. Stanovení teploty dle Vicata se využívá hlavně v průmyslu. Teplota měknutí dle Vicata představuje teplotu, při které hrot pronikne do hloubky 1 mm. Tato hodnota je udávána v materiálových listech, jako důležitý ukazatel vhodnosti materiálu pracovat v daném prostředí.



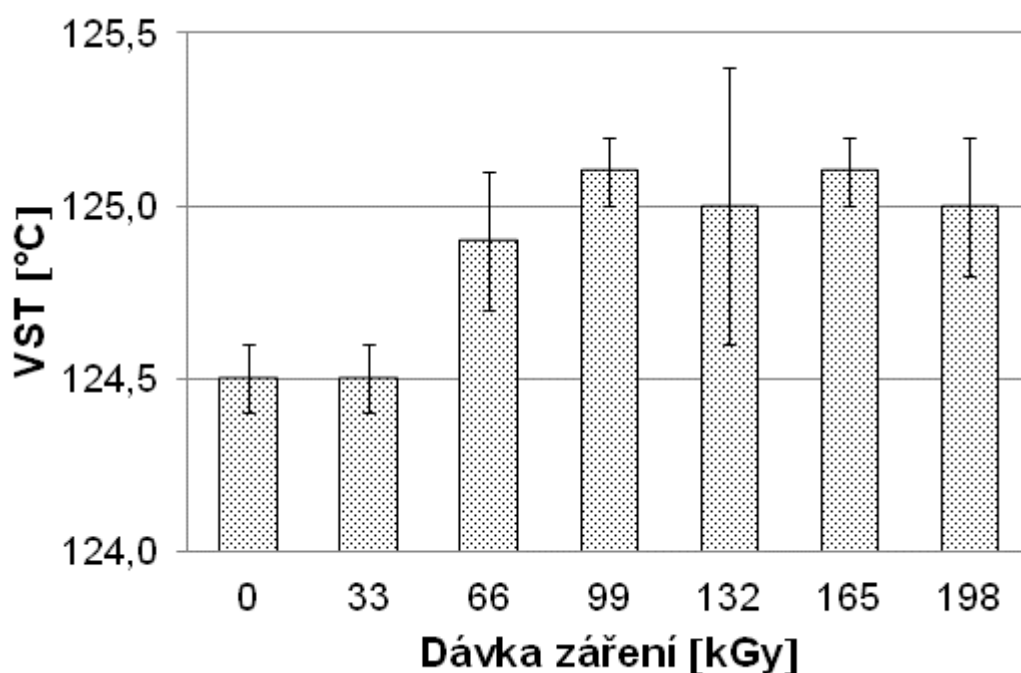
Obr. 4. 4: Tvarová stálost po 15 minutách při teplotě 230 °C – PE-HD

Na Obr. 4. 5 je zobrazeno grafické vyhodnocení teploty měknutí dle Vicata pro materiál PE-LD. Zkušební těleso radiačně nezesíťovaného PE-LD (0 kGy) dosáhlo hodnoty $(89,2 \pm 0,4)$ °C. S rostoucí dávkou záření roste mírně i teplota měknutí dle Vicata, kdy při dávce záření 132 kGy byla odečtena teplota $(93,3 \pm 0,4)$ °C. S dalším zvyšováním dávky záření již nedochází ke změně teploty měknutí. Jak bylo již uvedeno u TMA a tvarové stálosti za tepla, radiačně nezesíťovaný PE-LD nedosahuje takových hodnot jako vysoce ozářená zkušební tělesa, která mají vyšší teplotu měknutí dle Vicata, a to o 4,5 % oproti nemodifikovanému PE-LD.

Na Obr. 4. 6 je vyhodnocena teplota měknutí dle Vicata pro materiál PE-HD. Zkušební tělesa radiačně nezesíťovaného PE-HD (0 kGy) a s nejmenší použitou dávkou záření 33 kGy dosáhla hodnoty $(124,5 \pm 0,1)$ °C. S rostoucí dávkou záření vzrostla teplota měknutí dle Vicata pouze o 0,5 °C, kdy při dávce záření 198 kGy byla odečtena teplota $(125,0 \pm 0,2)$ °C. Teplota měknutí se mění velice nepatrně, což potvrzuje i zkouška tvarové stálosti za tepla, kde změna deformace s rostoucí dávkou záření rovněž není příliš výrazná.



Obr. 4. 5: Teplota měknutí dle Vicata (VST) – PE-LD

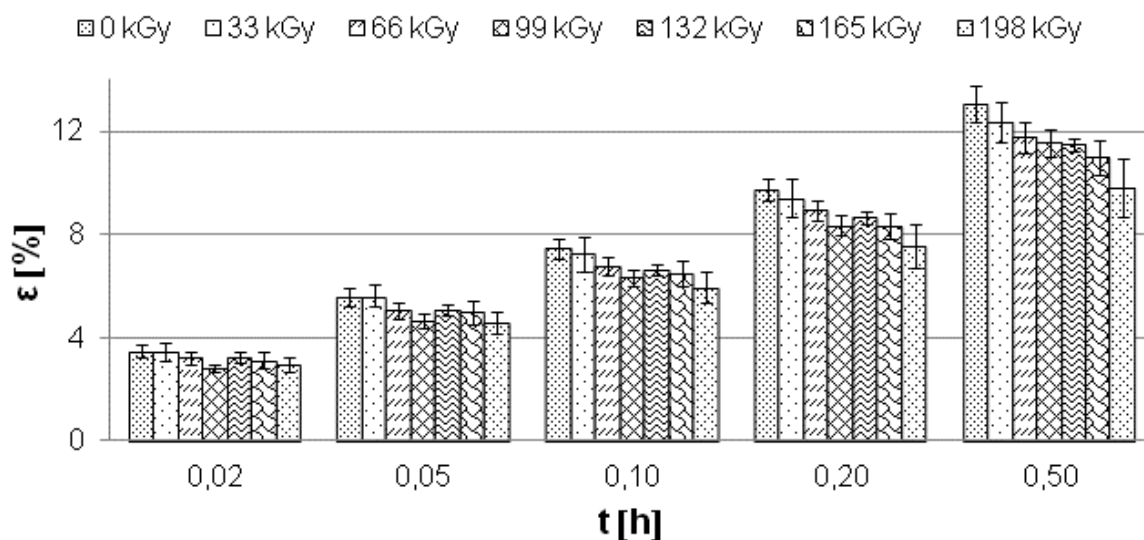


Obr. 4. 6: Teplota měknutí dle Vicata (VST) – PE-HD

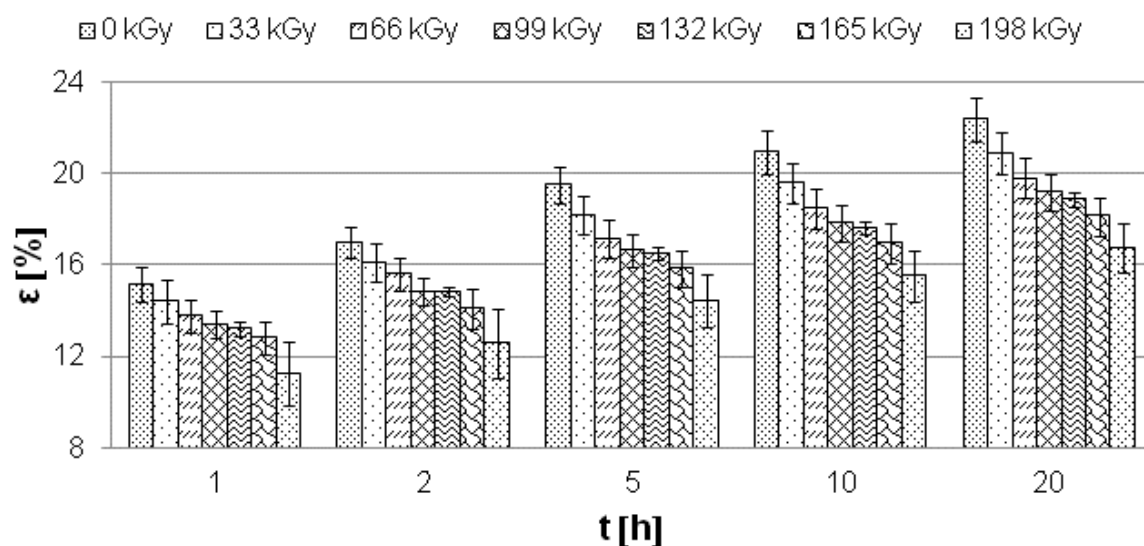
4.1.2 Kríkové chování v tahu za zvýšené teploty

Polymery, na rozdíl od kovových materiálů, při zatížení tečou již při teplotě okolí – tok za studena. I když měření kríkového chování je časově náročnou záležitostí, získaná data jsou velmi užitečná pro návrh nových součástí z polymerů, které musí vydržet pracovat v daných podmínkách, zpravidla za vysokých teplot v reaktivním prostředí.

Na Obr. 4. 7 a Obr. 4. 8 je graficky zobrazena závislost poměrného prodloužení při krípu v tahu na čase. Kríповé chování jak nemodifikovaného PE-LD, tak PE-LD modifikovaného radiačním síťováním bylo měřeno při teplotě 80 °C. V Tab. 4. 1 jsou vypsány hodnoty poměrného prodloužení při krípu v časových intervalech 0,02; 0,5; 1 a 20 hodin pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-LD dávkou záření 198 kGy. Z měření je patrné, že dávka záření má vliv zejména až při delší časové expozici. V časovém okamžiku 0,02 hodiny byl mezi zkušebními tělesy neozařeným a ozařeným maximální dávkou 198 kGy rozdíl 0,51 %. Po 20 hodinách rozdíl mezi stejnými zkušebními tělesy vzrostl na 5,67 %.



Obr. 4. 7: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD

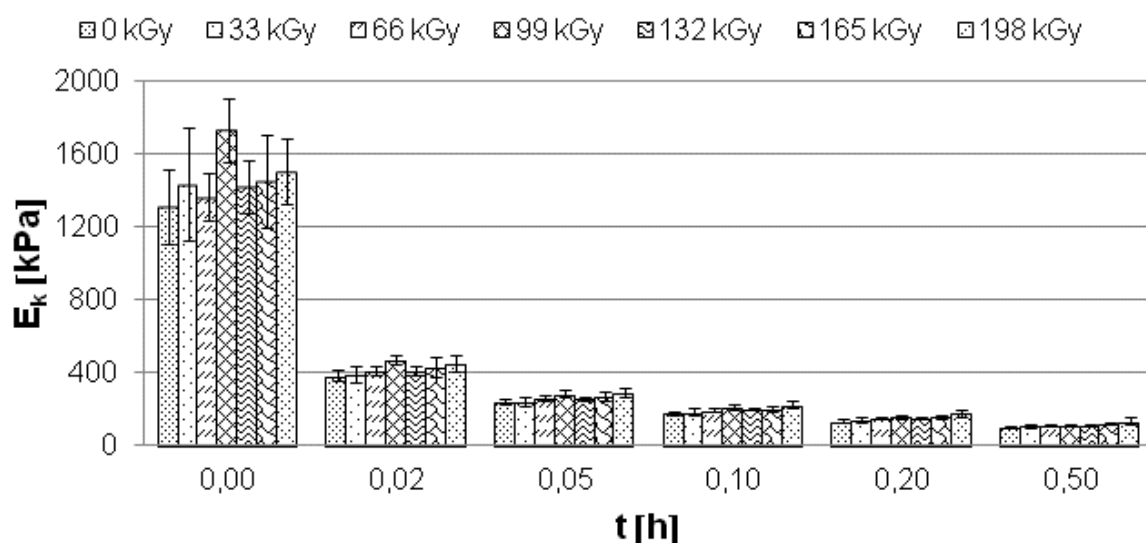


Obr. 4. 8: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD

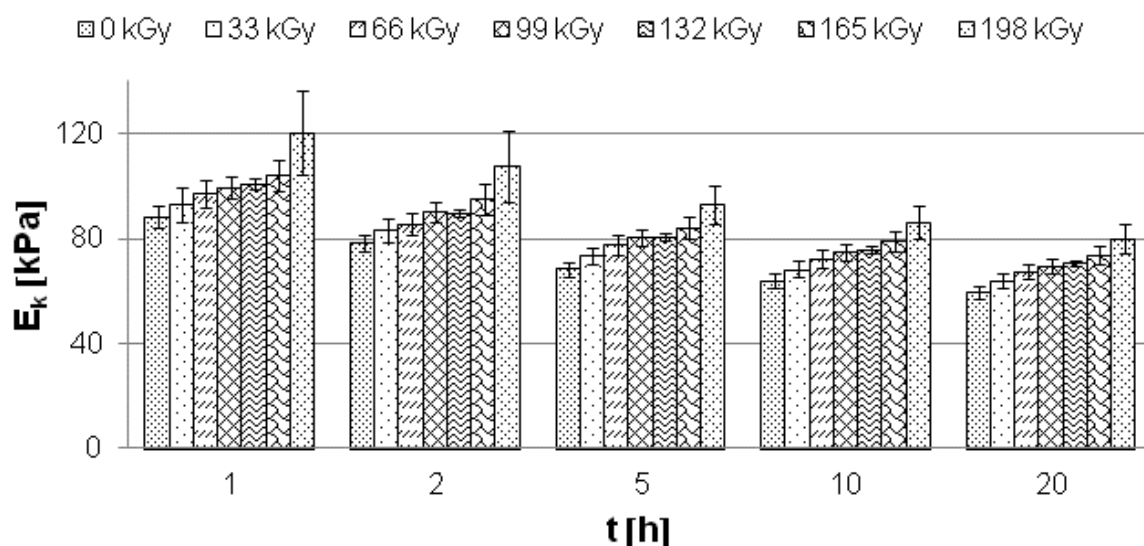
Tab. 4. 1 Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD

n = 12	X	m	s	U _A	min	max
$\epsilon_{0,02-0}$ [%]	3,47	3,55	0,26	0,08	2,83	3,80
$\epsilon_{0,02-198}$ [%]	2,96	2,92	0,29	0,08	2,43	3,37
$\epsilon_{0,5-0}$ [%]	13,06	13,07	0,69	0,20	11,70	14,27
$\epsilon_{0,5-198}$ [%]	9,81	9,80	1,16	0,33	7,53	11,53
ϵ_{1-0} [%]	15,13	14,93	0,74	0,21	13,97	16,67
ϵ_{1-198} [%]	11,24	11,17	1,41	0,41	8,60	13,57
ϵ_{20-0} [%]	22,38	22,30	0,97	0,28	21,27	24,67
ϵ_{20-198} [%]	16,71	16,53	1,07	0,31	14,63	18,33

Obr. 4. 9 a Obr. 4. 10 popisuje grafickou závislost kríповého modulu PE-LD na čase, který byl vypočten z poměrného prodloužení (Obr. 4. 7 a Obr. 4. 8) a počátečního napětí (1,33 MPa). Počáteční kríповý modul je zatížen velkou chybou měření, ale i přesto zde můžeme vidět vzrůstající trend s rostoucí dávkou záření. V Tab. 4. 2 jsou vypsány hodnoty kríповého modulu v časových intervalech 0; 0,02; 0,5; 1 a 20 hodin pro PE-LD radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný dávkou záření 198 kGy.



Obr. 4. 9: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD



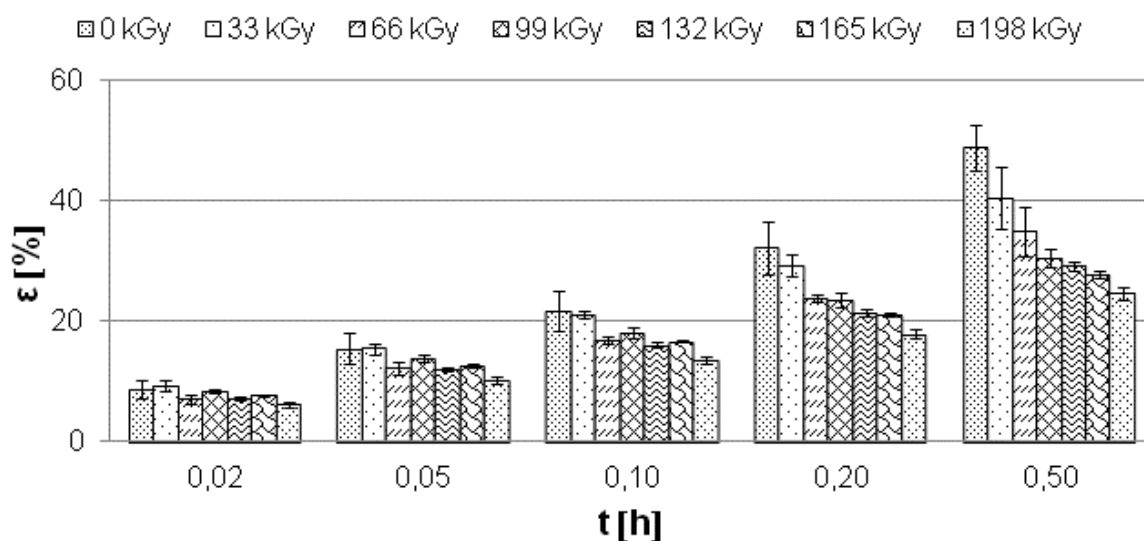
Obr. 4. 10: Křipový modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD

Tab. 4. 2 Křipový modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-LD

n = 12	X	m	s	U _A	min	max
E_{k-0-0} [kPa]	1312	1268	208	60	1109	1902
E_{k-0-198} [kPa]	1508	1481	179	52	1288	1902
E_{k-0,02-0} [kPa]	386	375	32	9	350	470
E_{k-0,02-198} [kPa]	454	456	45	13	395	547
E_{k-0,5-0} [kPa]	102	102	5	2	93	114
E_{k-0,5-198} [kPa]	138	136	17	5	115	177
E_{k-1-0} [kPa]	88	89	4	1	80	95
E_{k-1-198} [kPa]	120	119	16	5	98	155
E_{k-20-0} [kPa]	60	60	2	1	54	63
E_{k-20-198} [kPa]	80	81	5	2	73	91

Na Obr. 4. 11 je vyobrazena grafická závislost poměrného prodloužení při křípu v tahu na čase; křipové chování jak nemodifikovaného PE-LD, tak modifikovaného PE-LD radiačním síťováním bylo měřeno při teplotě 90 °C. V Tab. 4. 3 jsou zobrazeny hodnoty poměrného prodloužení při křípu v časových intervalech 0,02; 0,1 a 0,5 hodiny pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-LD dávkou záření 198 kGy. V prvním měřeném okamžiku je pokles poměrného prodloužení mezi nemodifikovaným a modifikovaným zkušební tělesem dávkou záření 198 kGy o 30 %, po 0,5 hodinovém zatěžování pokles u stejných zkušebních těles je již 50 %. Vliv dávky záření je hlavně pozorován při vyšších teplotách, kdy u měření při teplotě 80 °C byl

zaznamenán pokles poměrného prodloužení mezi neozářeným a maximálně ozářeným zkušebním tělesem pouze 5,67 %, přičemž u měření při teplotě 90 °C byl pokles 50 %.

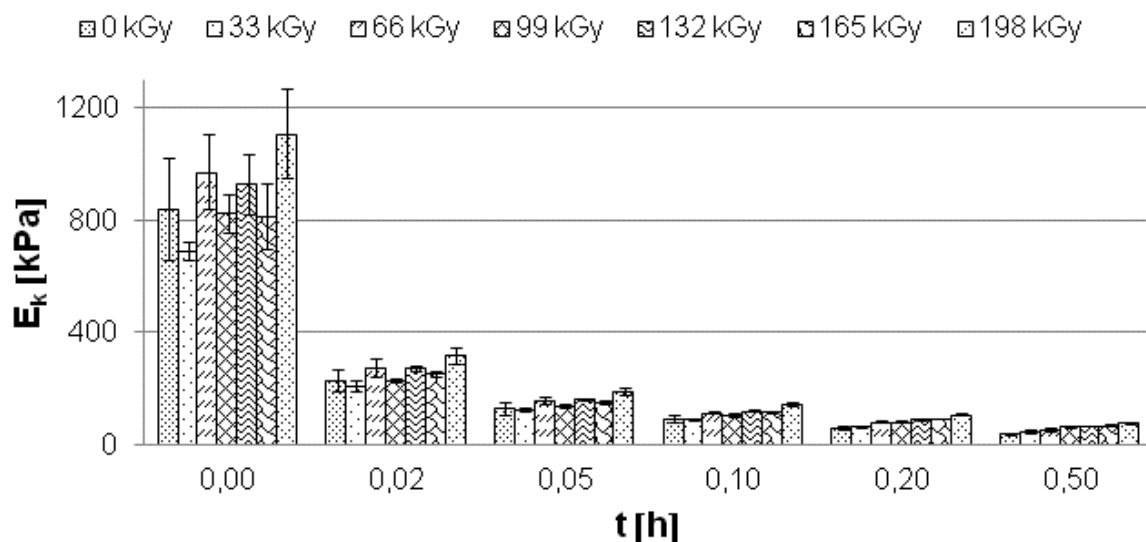


Obr. 4. 11: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD

Tab. 4. 3 Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD

n = 4	X	m	s	U _A	U _{Ak}	min	max
ε _{0,02-0} [%]	8,76	8,73	1,58	0,79	1,34	7,17	10,40
ε _{0,02-198} [%]	6,18	6,12	0,54	0,27	0,46	5,50	7,00
ε _{0,1-0} [%]	21,78	21,80	3,25	1,63	2,76	18,40	25,13
ε _{0,1-198} [%]	13,65	13,62	0,69	0,34	0,59	12,73	14,63
ε _{0,5-0} [%]	48,85	48,17	3,75	1,88	3,19	45,13	53,93
ε _{0,5-198} [%]	24,63	24,65	0,98	0,49	0,83	23,43	25,77

Na Obr. 4. 12 je zobrazena grafická závislost kríповého modulu PE-LD na čase, který byl vypočten z poměrného prodloužení (Obr. 4. 11) a počátečního napětí (1,95 MPa). Počáteční kríповý modul je zatížen velkou chybou měření, a proto nelze přesně určit trend, zda je počáteční kríповý modul s rostoucí dávkou záření převážně rostoucí, nebo je stále konstantní. V Tab. 4. 4 jsou vypsány hodnoty kríповého modulu v časových intervalech 0; 0,02; 0,1 a 0,5 hodiny pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-LD dávkou záření 198 kGy.

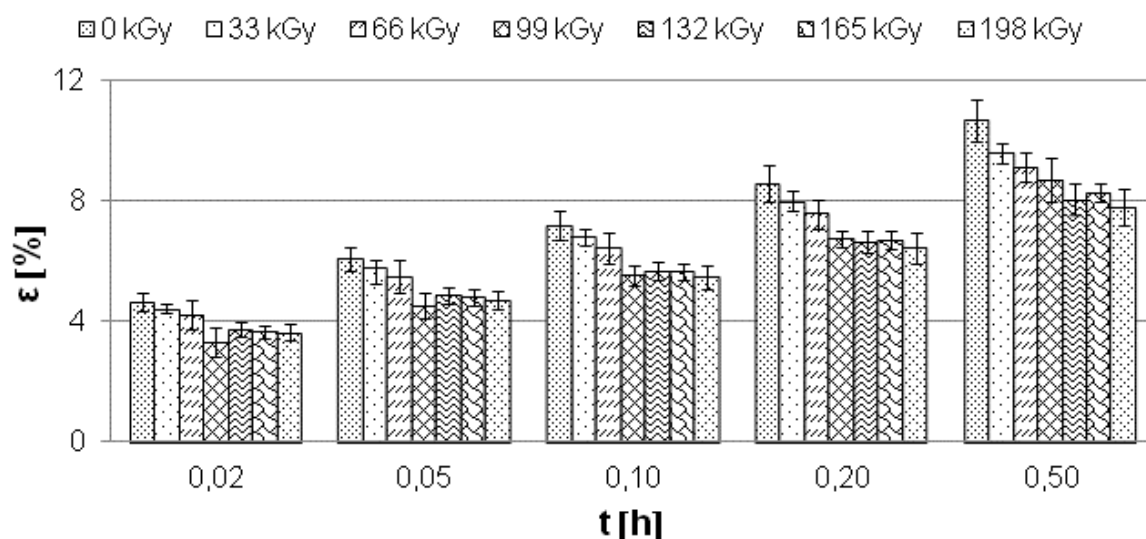


Obr. 4. 12: Křípový modul v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD

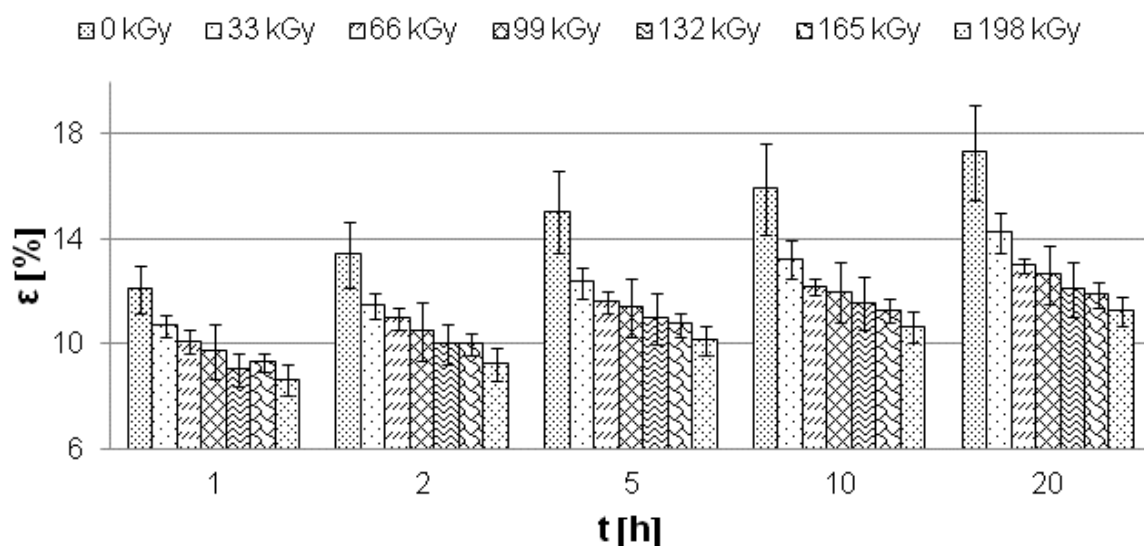
Tab. 4. 4 Křípový modul v tahu, měřeno při 90 °C – PE-LD

n = 4	X	m	s	U _A	U _{Ak}	min	max
E_{k-0-0} [kPa]	841	853	183	92	156	610	1046
E_{k-0-198} [kPa]	1109	1130	159	80	135	874	1302
E_{k-0,02-0} [kPa]	230	231	41	21	35	188	272
E_{k-0,02-198} [kPa]	318	319	27	13	23	279	355
E_{k-0,1-0} [kPa]	92	91	14	7	12	78	106
E_{k-0,1-198} [kPa]	143	143	7	4	6	133	153
E_{k-0,5-0} [kPa]	40	41	3	2	3	36	43
E_{k-0,5-198} [kPa]	79	79	3	2	3	76	83

Na Obr. 4. 13 a Obr. 4. 14 je popsána grafická závislost poměrného prodloužení při křípu v tahu na čase; křípové chování jak nemodifikovaného PE-HD, tak modifikovaného PE-HD radiačním síťováním bylo měřeno při teplotě 80 °C. V Tab. 4. 5 jsou zobrazeny hodnoty poměrného prodloužení při křípu v časových intervalech 0,02; 0,5; 1 a 20 hodin pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-HD dávkou záření 198 kGy. Již při krátkém zatěžování je pozorován pokles poměrného prodloužení mezi neozářeným a maximálně ozářeným PE-HD, přičemž s rostoucí časovou expozicí se výrazně snížilo poměrné prodloužení, a to o 35 % v časovém okamžiku 20 hodin.



Obr. 4. 13: Poměrné prodloužení při křípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

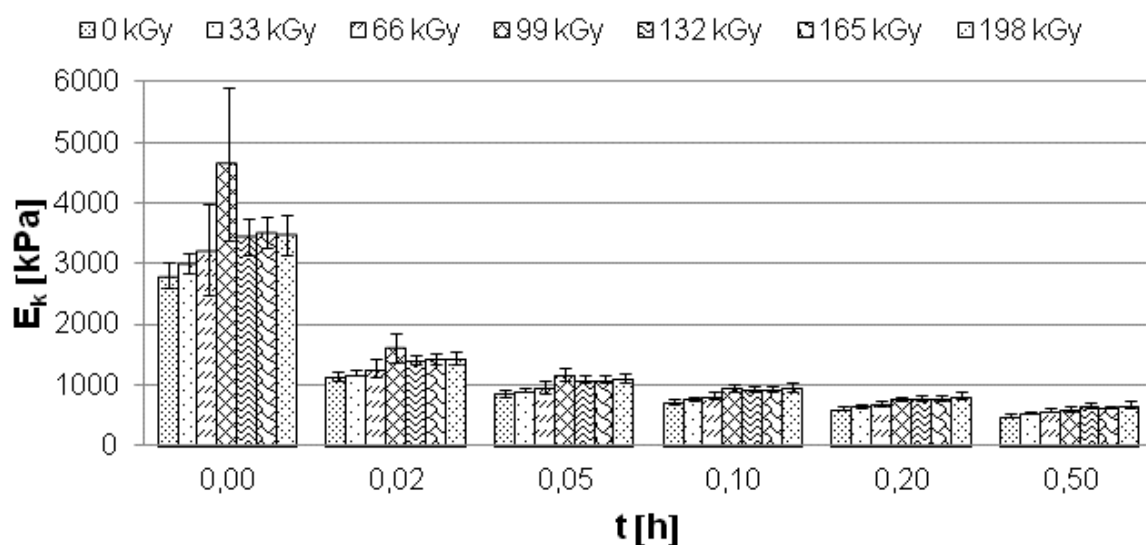


Obr. 4. 14: Poměrné prodloužení při křípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

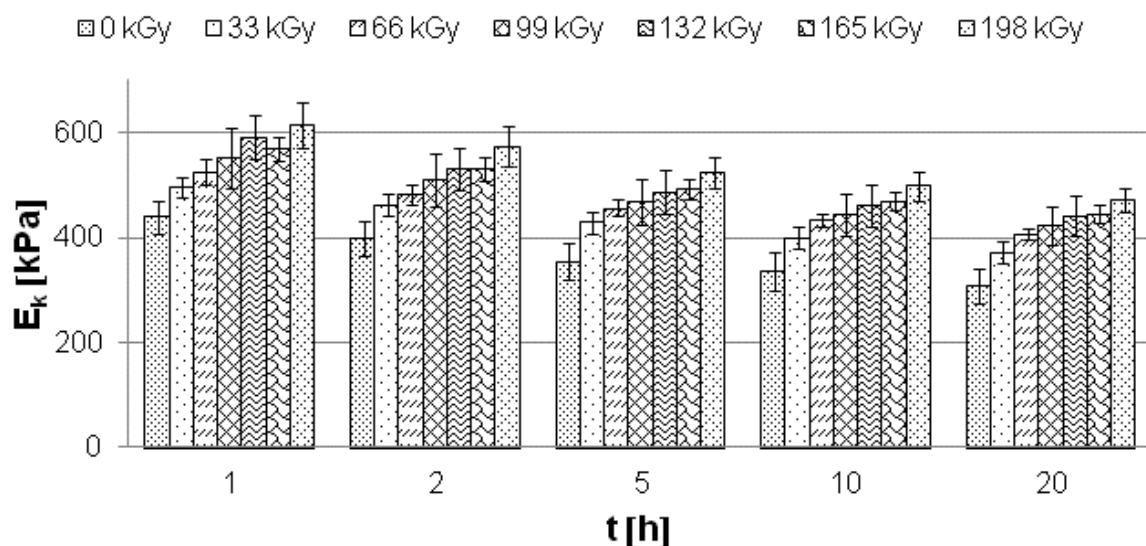
Tab. 4. 5 Poměrné prodloužení při křípu v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

n = 12	X	m	s	U _A	min	max
ε _{0,02-0} [%]	4,64	4,62	0,31	0,09	4,27	5,20
ε _{0,02-198} [%]	3,64	3,63	0,27	0,08	3,30	4,20
ε _{0,5-0} [%]	10,68	10,55	0,70	0,20	9,80	11,97
ε _{0,5-198} [%]	7,79	7,83	0,60	0,17	7,03	9,00
ε ₁₋₀ [%]	12,09	11,90	0,91	0,26	11,00	13,83
ε ₁₋₁₉₈ [%]	8,63	8,72	0,62	0,18	7,83	9,80
ε ₂₀₋₀ [%]	17,31	17,30	1,83	0,53	14,73	20,27
ε ₂₀₋₁₉₈ [%]	11,24	11,22	0,55	0,16	10,43	12,33

Na Obr. 4. 15 a Obr. 4. 16 je zobrazena grafická závislost kríповého modulu PE-HD na čase, který byl vypočten z poměrného prodloužení (Obr. 4. 13 a Obr. 4. 14) a počátečního napětí (5,29 MPa). Kríповý modul s rostoucí dávkou záření roste, zejména je tento jev pozorovatelný při delší časové expozici. Např. po 20 hodinách kríповý modul vzrostl o 35 % mezi neozářeným a ozářeným PE-HD dávkou 198 kGy. Tab. 4. 6 zobrazuje hodnoty kríповého modulu v časových intervalech 0; 0,02; 0,5; 1 a 20 hodin pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-HD dávkou záření 198 kGy.



Obr. 4. 15: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

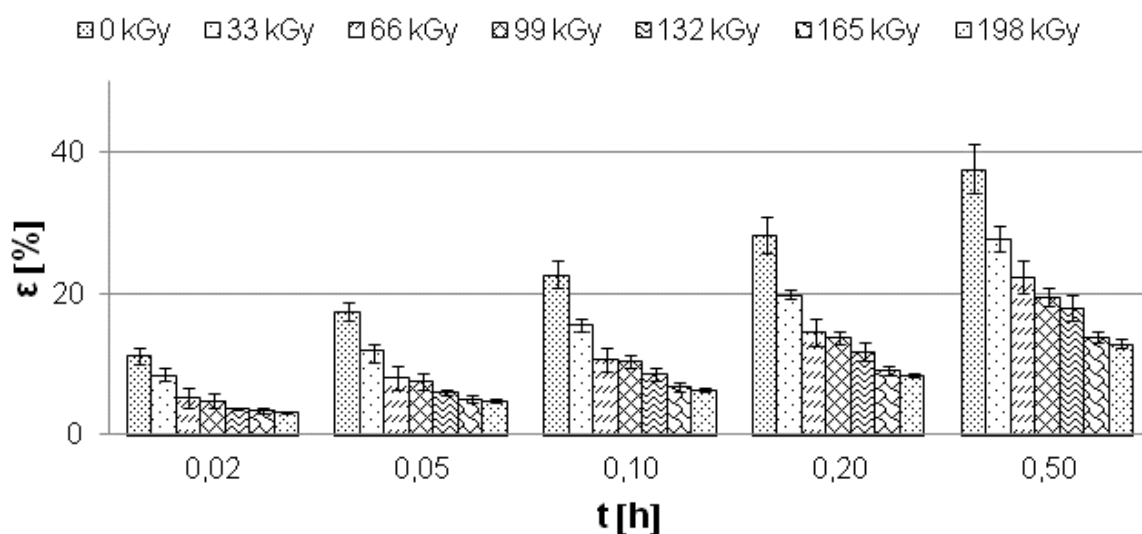


Obr. 4. 16: Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

Tab. 4. 6 Kríповý modul v tahu, měřeno při 80 °C – PE-HD

n = 12	X	m	s	U _A	min	max
E _{k-0-0} [kPa]	2815	2758	212	61	2478	3110
E _{k-0-198} [kPa]	3480	3374	335	97	2884	4067
E _{k-0,02-0} [kPa]	1145	1145	74	21	1017	1239
E _{k-0,02-198} [kPa]	1462	1455	105	30	1259	1602
E _{k-0,5-0} [kPa]	497	501	31	9	442	539
E _{k-0,5-198} [kPa]	683	675	51	15	587	752
E _{k-1-0} [kPa]	439	445	31	9	382	481
E _{k-1-198} [kPa]	615	607	43	13	539	675
E _{k-20-0} [kPa]	309	306	33	9	261	359
E _{k-20-198} [kPa]	471	471	23	7	429	507

Obr. 4. 17 vyobrazuje grafickou závislost poměrného prodloužení při krípu v tahu na čase; kríповé chování jak nemodifikovaného PE-HD, tak modifikovaného PE-HD radiačním síťováním bylo měřeno při teplotě 110 °C. Již od počátku měření je vidět významný vliv radiačního síťování, kdy s rostoucí dávkou záření klesá poměrné prodloužení. V časovém okamžiku 0,02 hodiny byl zaznamenán pokles 70 % mezi neozářeným a maximálně ozářeným PE-HD, po 0,5 hodině zatěžování tento pokles byl 65 %. V Tab. 4. 7 jsou vypsány hodnoty poměrného prodloužení při krípu v časových intervalech 0,02; 0,1 a 0,5 hodiny pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-HD dávkou záření 198 kGy.

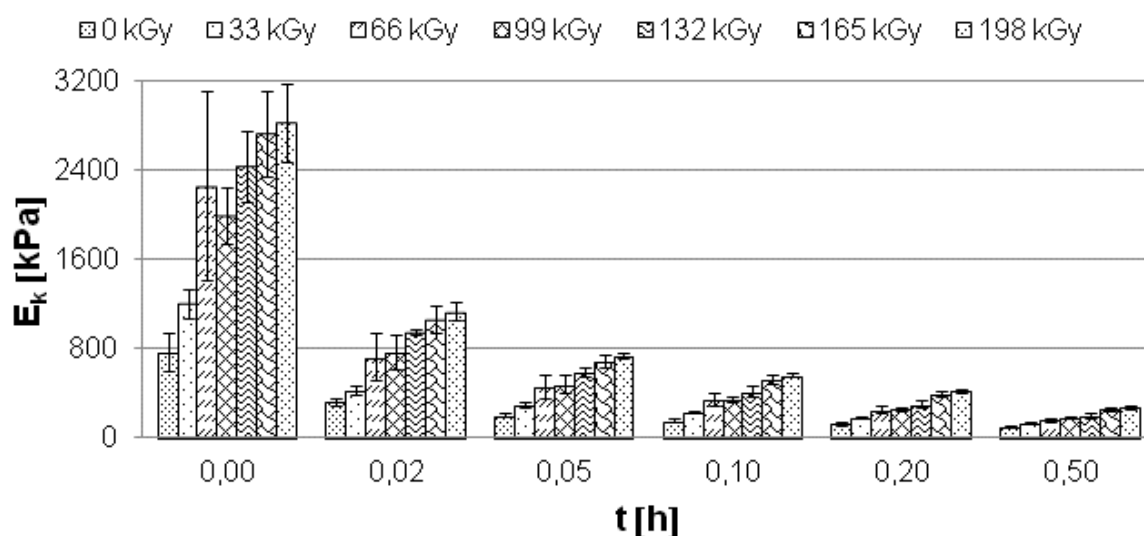


Obr. 4. 17: Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD

Tab. 4. 7 Poměrné prodloužení při krípu v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD

n = 4	X	m	s	U _A	U _{Ak}	min	max
$\epsilon_{0,02-0}$ [%]	11,15	11,53	1,20	0,60	1,02	9,23	12,30
$\epsilon_{0,02-198}$ [%]	3,15	3,18	0,22	0,11	0,19	2,83	3,40
$\epsilon_{0,1-0}$ [%]	22,68	23,17	1,95	0,97	1,65	19,57	24,80
$\epsilon_{0,1-198}$ [%]	6,31	6,35	0,24	0,12	0,20	5,97	6,57
$\epsilon_{0,5-0}$ [%]	37,58	37,33	3,47	1,73	2,95	32,97	42,70
$\epsilon_{0,5-198}$ [%]	12,88	13,00	0,64	0,32	0,55	11,90	13,60

Na Obr. 4. 18 je zobrazena grafická závislost kríповého modulu PE-HD na čase, který byl vypočten z poměrného prodloužení (Obr. 4. 17) a počátečního napětí (3,55 MPa). Počáteční kríповý modul je zatížen velkou chybou měření, ale i přesto lze pozorovat rostoucí trend kríповého modulu s rostoucí dávkou záření. Rostoucí trend je pozorován i s rostoucím časem zatěžování. V Tab. 4. 8 jsou vypsány hodnoty kríповého modulu v časových intervalech 0; 0,02; 0,1 a 0,5 hodiny pro radiačně nezesíťovaný a zesíťovaný PE-HD dávkou záření 198 kGy.



Obr. 4. 18: Kríповý modul v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD

4.1.1 Gelová zkouška a stupeň nabotnění

Gelová zkouška je jednou z možností jak posoudit alespoň zdánlivě hustotu sítě po radiačním síťování. Rozpustná fáze – sol se extrahuje v xylenu a po vysušení zůstává pouze zesíťovaná složka – gel. Touto zkouškou dokážeme určit procentuální obsah zesíťované složky, ale výsledek nehovoří nic o hustotě a charakteru sítě.

Tab. 4. 8 Kríповý modul v tahu, měřeno při 110 °C – PE-HD

n = 4	X	m	s	U_A	U_{Ak}	min	max
E_{k-0-0} [kPa]	774	721	174	87	148	609	1045
E_{k-0-198} [kPa]	2832	2837	355	178	302	2423	3231
E_{k-0,02-0} [kPa]	323	309	38	19	32	289	385
E_{k-0,02-198} [kPa]	1134	1118	81	40	69	1045	1254
E_{k-0,1-0} [kPa]	158	153	14	7	12	143	182
E_{k-0,1-198} [kPa]	564	560	22	11	19	541	596
E_{k-0,5-0} [kPa]	95	95	9	4	7	83	108
E_{k-0,5-198} [kPa]	277	274	14	7	12	261	299

V mnoha odborných člancích se můžeme setkat s touto metodou, protože je poměrně jednoduše proveditelná v laboratorních podmínkách, ovšem vypovídací schopnost této zkoušky je diskutabilní, což vychází z principu této zkoušky. K detailnějšímu popisu chování modifikovaných polymerů byla použita zkouška botnání v xylenu, která se ukázala jako vhodnější pro určení hustoty sítě. Z výsledků jsou vidět patrnější rozdíly mezi modifikovanými polymery než u předchozí metody.

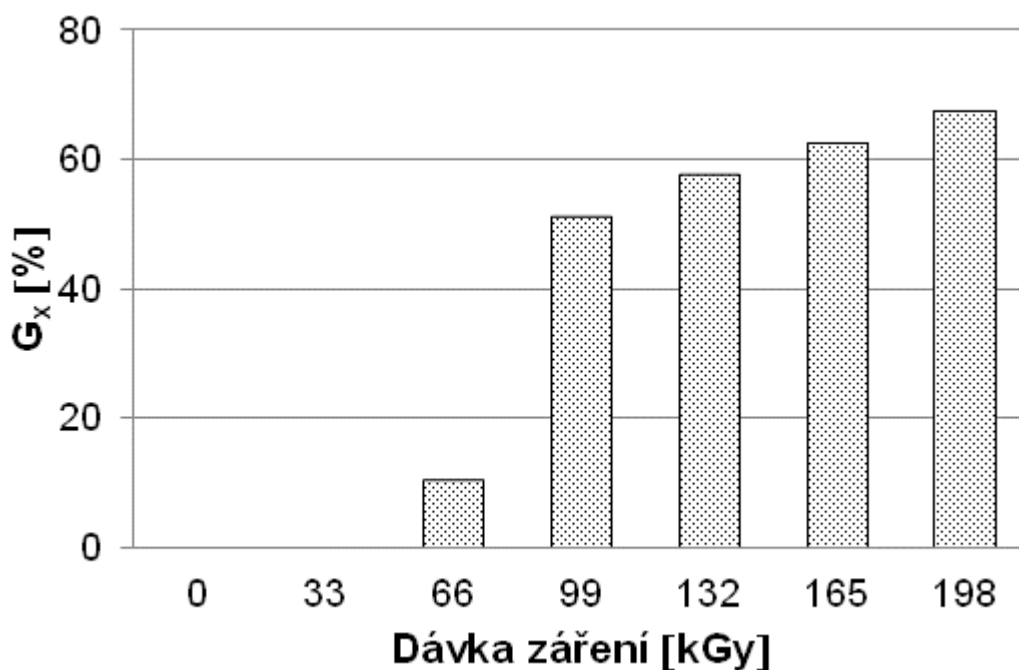
Na Obr. 4. 19 jsou vyobrazeny výsledky z gelové zkoušky PE-LD. Nemodifikované zkušební těleso se úplně rozpustilo, což potvrzuje výsledky předchozích testů, kdy došlo k roztavení tohoto tělesa. Rovněž u zkušebního tělesa s dávkou záření 33 kGy nebyla zaznamenána stopa po gelu, i když u předchozích testů byl zaznamenán mírný nárůst termomechanických vlastností, což může být způsobeno přítomností mikrogelu, který prošel oky sítě, ve které bylo těleso umístěno. Mírný nárůst gelu byl pozorován u dávky záření 66 kGy, nicméně výrazného nárůstu gelu bylo dosaženo u dávky záření 99 kGy (51 %), s rostoucí dávkou záření mírně roste obsah gelu na hodnotu 67 % u maximálně ozářeného zkušebního tělesa dávkou 198 kGy.

Obr. 4. 20 zobrazuje výsledný obsah gelu PE-HD. Trend u tohoto materiálu je obdobný jako u PE-LD, rovněž dochází k výraznému nárůstu obsahu gelu u dávky záření 99 kGy (51 %) a s rostoucí dávkou záření mírně roste obsah gelu až do maximální dávky záření 198 kGy, kde byl naměřen obsah gelu 69 %.

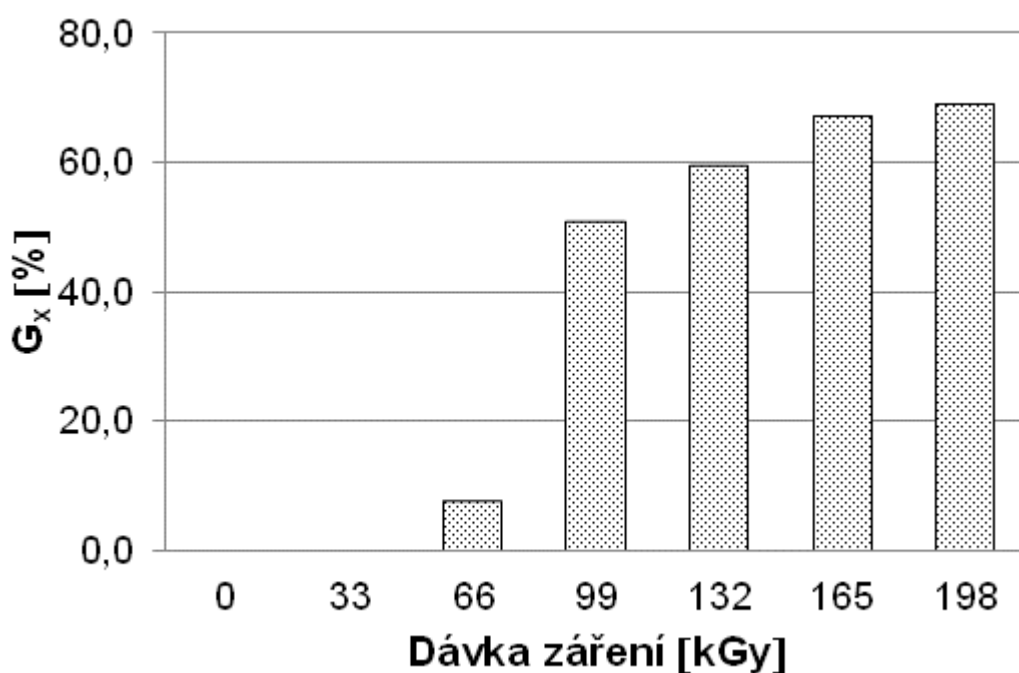
U zkoušky botnání byla měřena pouze zkušební tělesa s dávkou záření vyšší než 99 kGy, důvodem byla špatná manipulace a tím pádem i velká chyba měření u zkušebních těles s nižší dávkou záření.

Obr. 4. 21 ukazuje poměrné nabotnění PE-LD při 100 °C. K maximální saturaci došlo po 4 hodinách v xylenu, kdy modifikovaný PE-LD dávkou záření

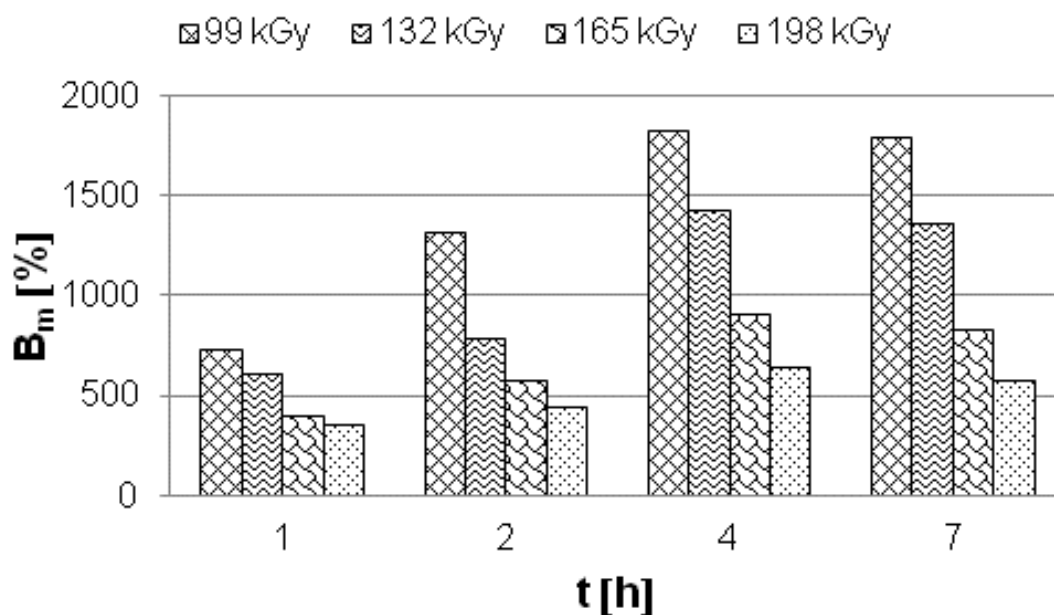
99 kGy nabotnal o 1814 % vůči původní hmotnosti. U nejvyšší použité dávky záření 198 kGy bylo dosaženo nabotnutí pouze o 635 % vůči původní hmotnosti zkušebního tělesa.



Obr. 4. 19: Obsah gelu – PE-LD

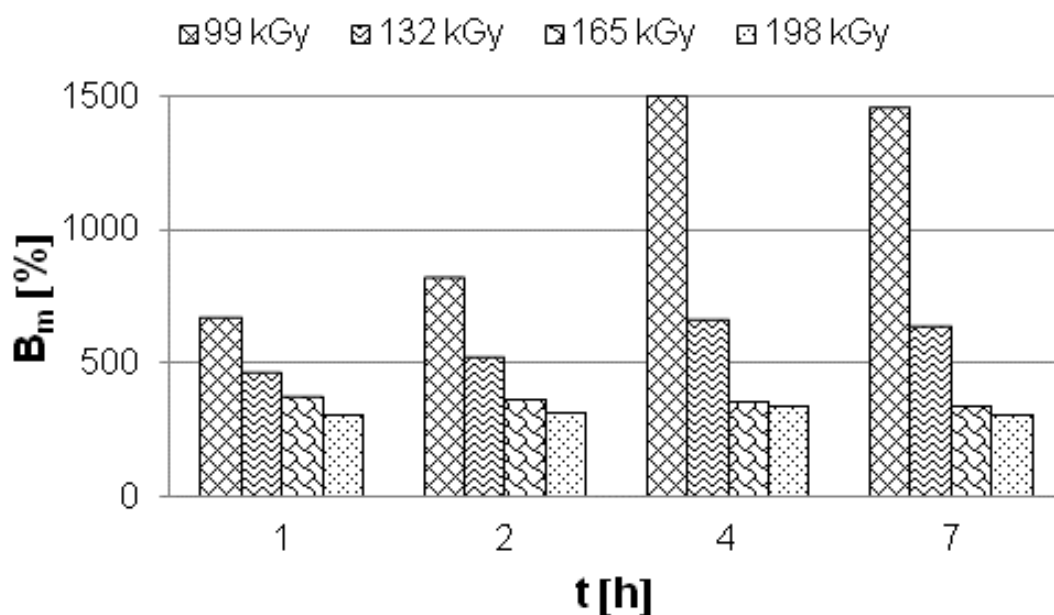


Obr. 4. 20: Obsah gelu – PE-HD



Obr. 4. 21: Poměrné nabotnutí při 100 °C – PE-LD

Na Obr. 4. 22 je zobrazeno grafické znázornění poměrného nabotnutí PE-HD. Rovněž u PE-HD došlo k maximální saturaci po 4 hodinách v xylenu při teplotě 120 °C. Maximální nabotnutí modifikovaného PE-HD dávkou záření 99 kGy dosáhlo hodnoty 1498 % vůči původní hmotnosti na začátku testu. Na druhou stranu zkušební těleso s dávkou záření 198 kGy nabotnalo o 339 % oproti původní hmotnosti.



Obr. 4. 22: Poměrné nabotnutí při 120 °C – PE-HD

4.2 Vliv teplotního zatížení na vlastnosti PE-LD

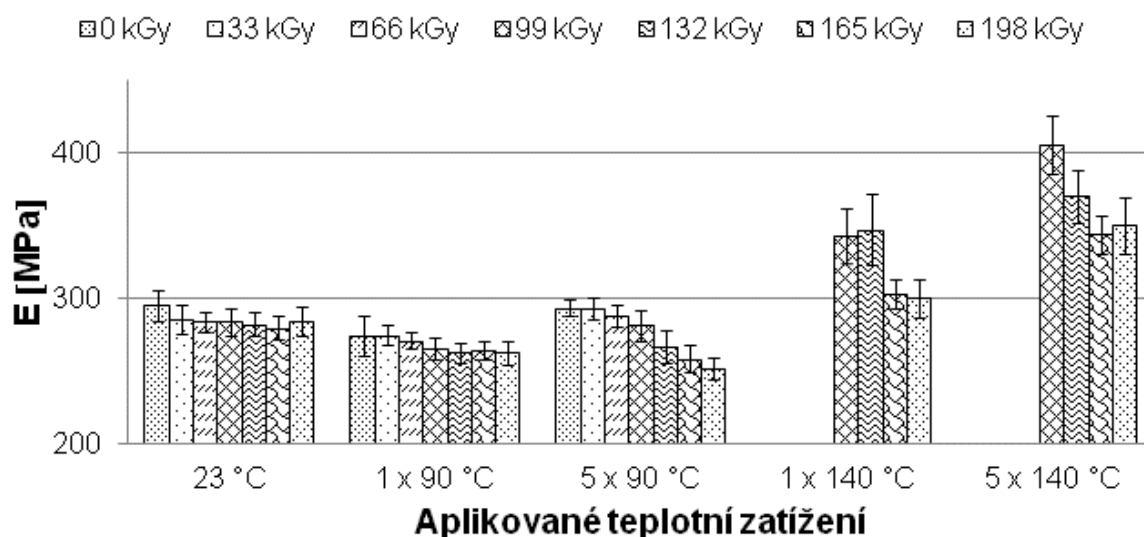
V předchozí části byl popsán vliv radiačního síťování na vlastnosti PE-LD a PE-HD. Bylo zjištěno, že s rostoucí dávkou záření vzrůstá hustota sítě, která byla kvalitativně hodnocena pomocí zkoušky botnání v xylenu. Zkoušky dle Vicata a tvarové stálosti za tepla potvrdily zjištění, že s rostoucí dávkou roste teplotní odolnost, zejména u PE-LD. U PE-HD byly pozorovány pouze minimální změny. V neposlední řadě lze pozorovat zlepšení termomechanických vlastností s rostoucí dávkou záření (Obr. 4. 1 a Obr. 4. 2). Tento všeobecný fakt byl zkoumán v mnoha publikacích jak tuzemských, tak zahraničních odborníků [41] [49] [50], kteří se shodují na této hypotéze. Nicméně problém nastává s určením optimální dávky záření pro konkrétní aplikace. A proto v následujících dvou částech je zkoumána problematika vlivu teplotního zatížení (Tab. 3. 3) na vlastnosti PE-LD a PE-HD v závislosti na dávce záření.

4.2.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška je jednou z nejvyužívanějších statických mechanických zkoušek, která dává širokou škálu užitečných informací, které mohou sloužit k predikci chování výsledného produktu. Soubor výsledků tahové zkoušky a kríповého chování materiálu může rovněž sloužit k návrhu a stanovení životnosti nových produktů z polymerů. Testování může probíhat za daných podmínek, ve kterých koncový produkt bude pracovat.

Všechna měření probíhala při pokojové teplotě na nemodifikovaných, ale i modifikovaných zkušebních tělesech radiačním síťováním, která byla následně teplotně zatížena po dobu jedné hodiny při teplotě 90 a 140 °C.

Na Obr. 4. 23 je zobrazeno grafické vyhodnocení modulu pružnosti PE-LD v závislosti na teplotním zatížení a dávce záření. U teplotně nezatížených zkušebních těles dochází s rostoucí dávkou záření k mírnému poklesu modulu pružnosti. Pokles modulu pružnosti teplotně nezatíženého zkušebního tělesa modifikovaného dávkou záření 198 kGy činí 4 % vůči nemodifikovanému zkušebnímu tělesu. Po pětinasobném ohřevu při 90 °C se prohlubuje pokles mezi nemodifikovanými a modifikovanými zkušebními tělesy radiačním síťováním. U nejvyšší použité dávky záření 198 kGy můžeme pozorovat, že modul pružnosti klesl o 14 % vůči nemodifikovanému zkušebnímu tělesu stejného teplotního zatížení. Nicméně u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy po teplotním zatížení při 140 °C došlo k nárůstu modulu pružnosti o 6 % oproti stejně ozářenému zkušebnímu tělesu bez teplotního zatížení. Po pětinasobném ohřevu při 140 °C u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy dokonce došlo k nárůstu modulu pružnosti o 23 % vůči teplotně nezatíženému tělesu stejné dávky záření, jak je vidět z Tab. 4. 9.

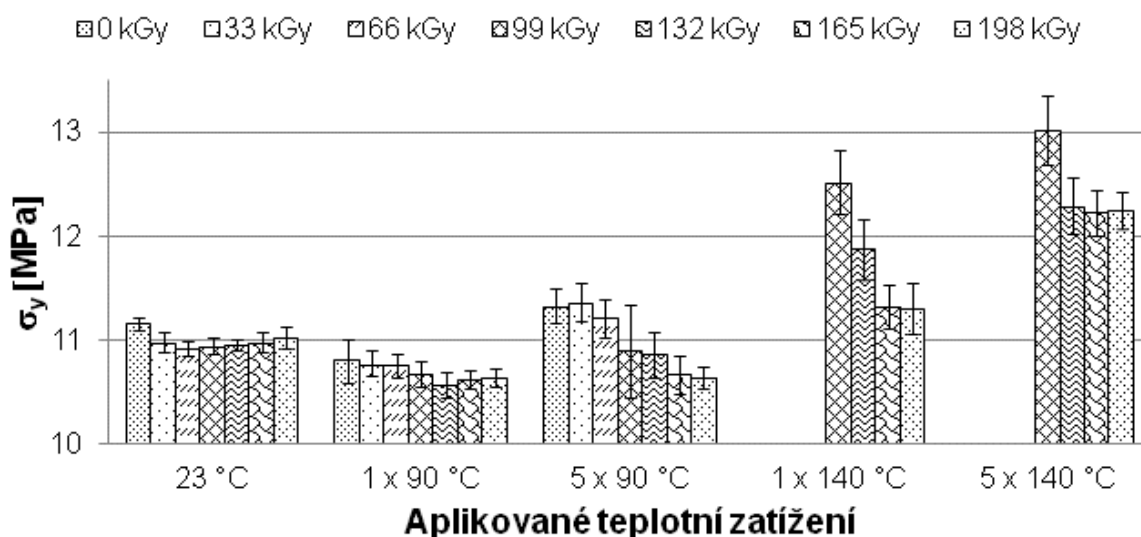


Obr. 4. 23: Modul pružnosti v tahu – PE-LD

Tab. 4. 9 Modul pružnosti v tahu – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
E₂₃₋₀ [MPa]	295	292	11	3	284	323
E₂₃₋₁₉₈ [MPa]	284	282	10	3	269	304
E_{1x90-0} [MPa]	274	278	14	4	247	287
E_{1x90-198} [MPa]	262	263	8	3	251	273
E_{5x90-0} [MPa]	293	294	6	2	286	301
E_{5x90-198} [MPa]	252	252	8	3	241	266
E_{1x140-198} [MPa]	300	303	13	4	277	315
E_{5x140-198} [MPa]	350	349	19	6	321	381

Na Obr. 4. 24 můžeme vidět grafickou závislost napětí na mezi kluzu při různých aplikovaných dávkách záření. Všechna ozářená zkušební tělesa bez teplotní expozice a zkušební tělesa vystavená teplotě 90°C po dobu jedné hodiny mají nižší napětí na mezi kluzu než původní neozářené zkušební těleso. Změna sledované vlastnosti je však v celém rozsahu dávek bezvýznamná. Zkušební tělesa vystavená teplotě 140°C vykazují podstatně vyšší napětí na mezi kluzu v porovnání s neozářeným zkušebním tělesem, které nebylo vystaveno teplotnímu zatížení. U zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy po pětinasobném teplotním zatížení při 140 °C vzrostlo napětí na mezi kluzu o 8 % oproti teplotně nezatíženému tělesu stejného ozáření. V Tab. 4. 10 jsou vypsané hodnoty pro nesíťovaný a maximálně radiačně síťovaný PE-LD při jednotlivých teplotních zatíženích.

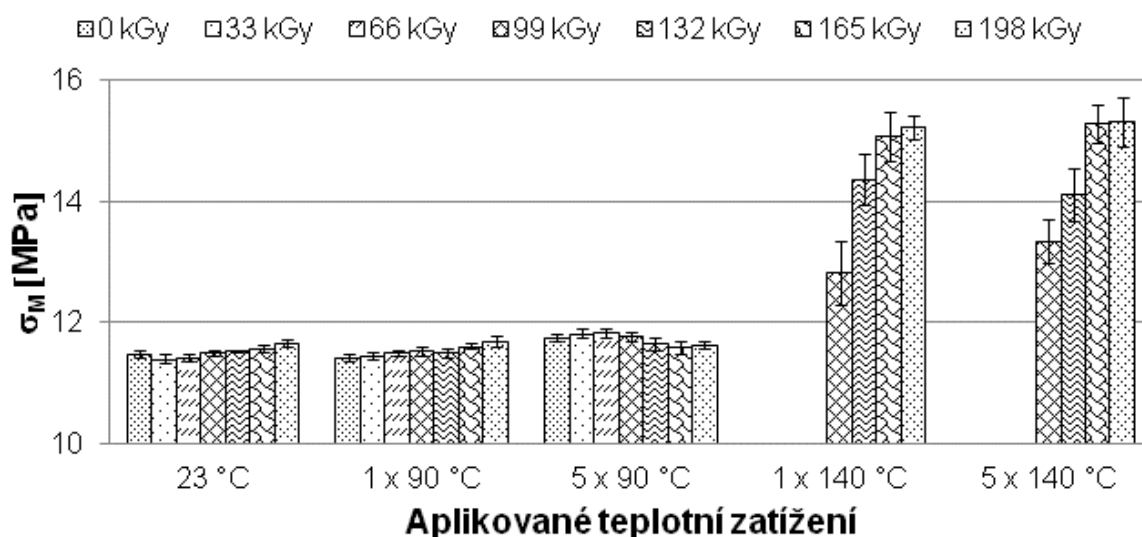


Obr. 4. 24: Napětí na mezi kluzu – PE-LD

Tab. 4. 10 Napětí na mezi kluzu – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
σ _{y-23-0} [MPa]	11,16	11,13	0,07	0,02	11,08	11,28
σ _{y-23-198} [MPa]	11,02	11,04	0,10	0,03	10,82	11,20
σ _{y-1x90-0} [MPa]	10,80	10,86	0,21	0,07	10,40	11,02
σ _{y-1x90-198} [MPa]	10,64	10,65	0,09	0,03	10,40	10,75
σ _{y-5x90-0} [MPa]	11,32	11,41	0,17	0,05	11,07	11,46
σ _{y-5x90-198} [MPa]	10,64	10,65	0,10	0,03	10,44	10,76
σ _{y-1x140-198} [MPa]	11,31	11,26	0,24	0,08	10,93	11,84
σ _{y-5x140-198} [MPa]	12,25	12,25	0,18	0,06	11,94	12,54

Na Obr. 4. 25 je vyobrazeno napětí na mezi pevnosti při různých aplikovaných dávkách záření testovaného PE-LD. Změna napětí na mezi pevnosti je po teplotním zatížení při 90 °C bezvýznamná v celé škále dávek záření. Výrazný nárůst napětí na mezi pevnosti můžeme pozorovat po teplotním zatížení při 140 °C, kdy došlo k nárůstu o 30 % vůči teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu, viz Tab. 4. 11, kde jsou zobrazeny hodnoty pro neozářený a maximálně radiačně ozářený PE-LD pro jednotlivá teplotní zatížení.

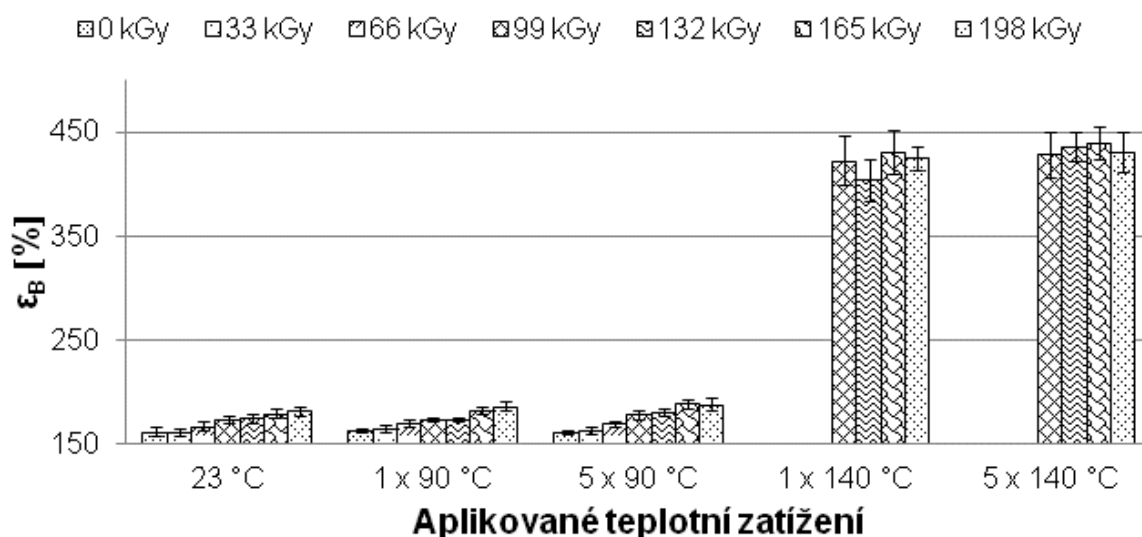


Obr. 4. 25: Napětí na mezi pevnosti – PE-LD

Tab. 4. 11 Napětí na mezi pevnosti – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
σ_{M-23-0} [MPa]	11,49	11,46	0,06	0,02	11,43	11,61
$\sigma_{M-23-198}$ [MPa]	11,66	11,67	0,07	0,02	11,49	11,75
$\sigma_{M-1x90-0}$ [MPa]	11,42	11,45	0,06	0,02	11,30	11,47
$\sigma_{M-1x90-198}$ [MPa]	11,68	11,70	0,09	0,03	11,45	11,78
$\sigma_{M-5x90-0}$ [MPa]	11,74	11,76	0,06	0,02	11,65	11,81
$\sigma_{M-5x90-198}$ [MPa]	11,64	11,65	0,06	0,02	11,51	11,72
$\sigma_{M-1x140-198}$ [MPa]	15,23	15,24	0,20	0,06	14,95	15,53
$\sigma_{M-5x140-198}$ [MPa]	15,32	15,36	0,41	0,13	14,59	15,92

Na Obr. 4. 26 je graficky znázorněno poměrné prodloužení při přetržení v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. Všechna ozářená zkušební tělesa bez teplotní expozice a zkušební tělesa vystavená teplotě 90°C po dobu jedné hodiny mají mírně vyšší poměrné prodloužení při přetržení než původní neozářené zkušební těleso. Zkušební tělesa vystavená teplotě 140°C mají podstatně vyšší poměrné prodloužení v porovnání s neozářeným zkušebním tělesem, které nebylo vystaveno teplotnímu zatížení. Poměrné prodloužení při přetržení vzrostlo o 130 % u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy po teplotním zatížení 140°C vůči teplotně nezatíženému tělesu se stejnou dávkou záření. Tab. 4. 12 ukazuje hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně síťovaný PE-LD, která byla teplotně zatížena dle Tab. 3. 3.



Obr. 4. 26: Poměrné prodloužení při přetržení – PE-LD

Tab. 4. 12 Poměrné prodloužení při přetržení – PE-LD

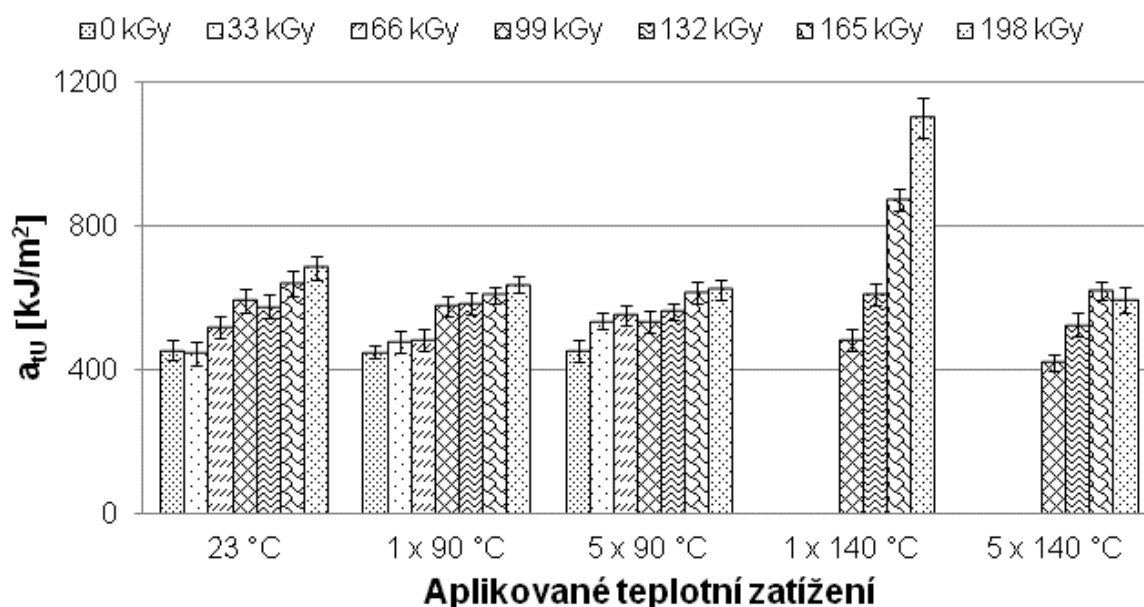
n = 10	X	m	s	U _A	min	max
ε _{B-23-0} [%]	161,4	160,7	4,0	1,3	156,5	169,6
ε _{B-23-198} [%]	181,2	180,6	4,3	1,4	176,0	188,4
ε _{B-1x90-0} [%]	163,0	162,4	2,3	0,7	161,0	167,2
ε _{B-1x90-198} [%]	186,0	185,5	4,4	1,4	179,2	197,2
ε _{B-5x90-0} [%]	161,1	160,6	1,2	0,4	159,8	163,0
ε _{B-5x90-198} [%]	187,3	187,3	6,1	1,9	174,9	194,8
ε _{B-1x140-198} [%]	424,8	421,7	11,8	3,7	408,1	442,5
ε _{B-5x140-198} [%]	430,9	429,9	20,0	6,3	398,4	465,9

4.2.2 Rázová zkouška v tahu

Zkouška rázové houževnatosti v tahu byla prováděna při pokojové teplotě na zkušebních tělesech, která byla radiačně zesíťována v dané škále dávek a teplotně zatížena dle tab. 3.3.

Na Obr. 4. 27 jsou znázorněny výsledky rázové houževnatosti v tahu v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. U těles bez teplotního zatížení a těles zahřátých na teplotu 90°C dochází u nejnižší aplikované dávky k poklesu rázové houževnatosti v tahu, s rostoucí dávkou záření roste i rázová houževnatost v tahu až po maximální aplikovanou dávku 198 kGy, při které došlo ke zlepšení rázové houževnatosti v tahu o cca 30 %. U zkušebních těles zahříváných na teplotu vyšší než teplota tání původního polymeru dochází k výraznému nárůstu hodnoty rázové houževnatosti v tahu, s maximálním

navýšením o 134 % při dávce záření 198 kGy. Nicméně po pětinasobném teplotním zatížení při 140 °C rázová houževnatost poklesla na hodnotu stejnou jako u teplotně nezatíženého tělesa stejné dávky záření, jak můžeme pozorovat v Tab. 4. 13.



Obr. 4. 27: Rázová houževnatost v tahu – PE-LD

Tab. 4. 13 Rázová houževnatost v tahu – PE-LD

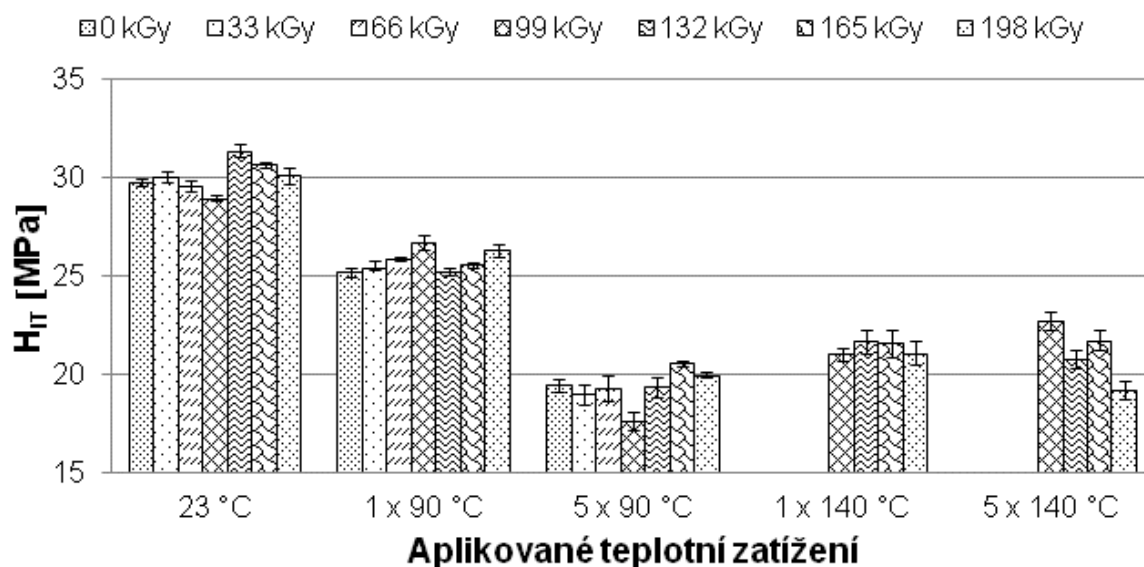
n = 12	X	m	s	U _A	min	max
$a_{tU-23-0}$ [kJ/m ²]	455	451	27	8	418	513
$a_{tU-23-198}$ [kJ/m ²]	685	691	33	10	639	769
$a_{tU-1x90-0}$ [kJ/m ²]	448	452	18	5	411	471
$a_{tU-1x90-198}$ [kJ/m ²]	637	643	25	7	604	679
$a_{tU-5x90-0}$ [kJ/m ²]	451	459	29	9	415	484
$a_{tU-5x90-198}$ [kJ/m ²]	624	629	28	8	580	663
$a_{tU-1x140-198}$ [kJ/m ²]	1100	1098	57	17	1017	1184
$a_{tU-5x140-198}$ [kJ/m ²]	595	579	35	10	557	649

4.2.3 Mikrotvrdość

Instrumentovaná zkouška mikrotvrdości je poměrně nová, velice sofistikovaná metoda měření nejenom tvrdosti povrchové vrstvy, ale i mnoha dalších parametrů zkoumaného materiálu. Z jednoho souboru měření můžeme vyhodnotit vtiskovou tvrdost, vtiskový modul, vtiskové tečení, stejně jako elastickou či plastickou práci vnikacího procesu. Mikrotvrdość je vhodné doplnit dalšími testy, které zkoumají povrchové vlastnosti materiálů, jako například

WAXS a FTIR. Metoda byla zvolena ke zkoumání mikromechanických změn v povrchové vrstvě zkušebních těles po teplotním zatížení.

Na Obr. 4. 28 je znázorněna závislost vtiskové tvrdosti PE-LD na teplotním zatížení a dávce záření. Z grafu je patrné, že vtisková tvrdost se s rostoucí dávkou nemění, nicméně s rostoucím teplotním zatížením vtisková tvrdost klesá. Vtisková tvrdost klesla u teplotně zatíženého tělesa 140 °C ozářeného dávkou 198 kGy o 30 % oproti teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky záření. V Tab. 4. 14 jsou vypsány hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně modifikovaný PE-LD při jednotlivých teplotních zatíženích.



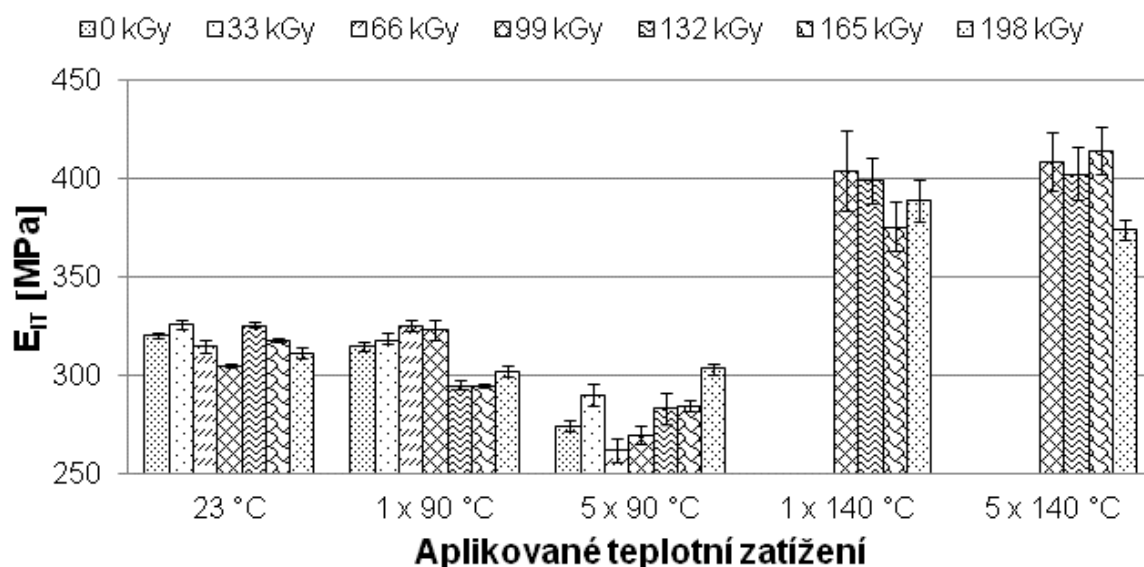
Obr. 4. 28: Vtisková tvrdost – PE-LD

Tab. 4. 14 Vtisková tvrdost – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
H _{IT-23-0} [MPa]	29,76	29,85	0,20	0,06	29,37	29,97
H _{IT-23-198} [MPa]	30,09	30,28	0,43	0,14	29,04	30,46
H _{IT-1x90-0} [MPa]	25,21	25,17	0,24	0,07	24,77	25,57
H _{IT-1x90-198} [MPa]	26,29	26,24	0,32	0,10	25,86	27,19
H _{IT-5x90-0} [MPa]	19,45	19,51	0,35	0,11	18,92	19,94
H _{IT-5x90-198} [MPa]	19,96	19,99	0,15	0,05	19,70	20,15
H _{IT-1x140-198} [MPa]	21,08	20,95	0,60	0,19	19,80	22,18
H _{IT-5x140-198} [MPa]	19,20	19,11	0,45	0,14	18,59	19,99

Obr. 4. 29 popisuje závislost vtiskového modulu PE-LD na dávce záření a teplotním zatížení. Vtiskový modul PE-LD s rostoucí dávkou záření dosahuje pouze malých změn vůči neozářenému tělesu. Po teplotním zatížení při 90 °C

dochází k mírnému snížení vtiskového modulu, ale po teplotním zatížení při 140 °C došlo k rapidnímu nárůstu vtiskového modulu o 25 % u zkušební tělesa ozářeného dávkou 198 kGy vůči neozářenému tělesu stejné dávky záření, což je zobrazeno i v Tab. 4. 15.



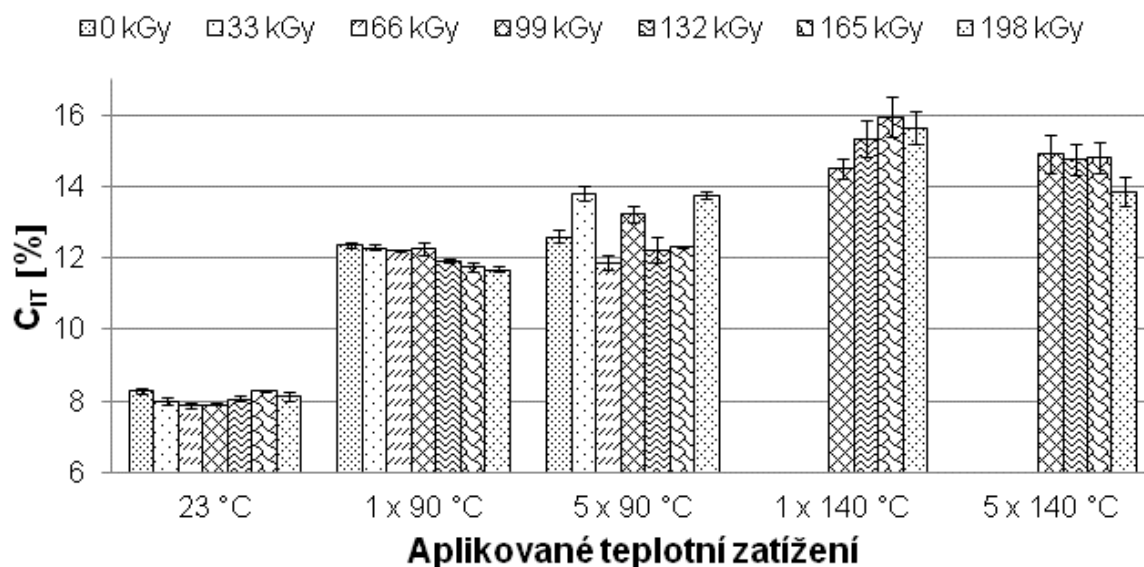
Obr. 4. 29: Vtiskový modul – PE-LD

Tab. 4. 15 Vtiskový modul – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
E_{IT-23-0} [MPa]	320,5	321,0	1,4	0,5	317,8	323,1
E_{IT-23-198} [MPa]	311,3	312,0	3,0	0,9	306,5	315,4
E_{IT-1x90-0} [MPa]	315,0	314,3	2,5	0,8	310,6	319,4
E_{IT-1x90-198} [MPa]	302,5	302,0	2,6	0,8	299,8	309,7
E_{IT-5x90-0} [MPa]	274,4	275,1	3,0	1,0	267,9	278,1
E_{IT-5x90-198} [MPa]	303,7	305,0	2,8	0,9	299,2	306,5
E_{IT-1x140-198} [MPa]	389,0	385,2	10,7	3,4	375,0	408,1
E_{IT-5x140-198} [MPa]	374,1	373,1	5,3	1,7	365,1	384,8

Obr. 4. 30 vyobrazuje závislost vtiskového tečení na dávce záření a teplotním zatížení PE-LD. U teplotně nezatížených těles nebyla pozorována změna vtiskového tečení s rostoucí dávkou záření. Ke zhoršení však dochází již po zahřátí při 90 °C, kdy vtiskové tečení vzrostlo o 45 % u zkušebních těles s dávkou záření 198 kGy. K ještě většímu zhoršení vtiskového tečení došlo po ohřátí při 140 °C, kdy vtiskové tečení PE-LD modifikovaného dávkou záření 165 kGy dosáhlo bezmála dvojnásobné hodnoty oproti teplotně nezatíženým

zkušebním tělesům. V Tab. 4. 16 jsou vyčísleny hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně sítovaný PE-LD pro jednotlivá teplotní zatížení.

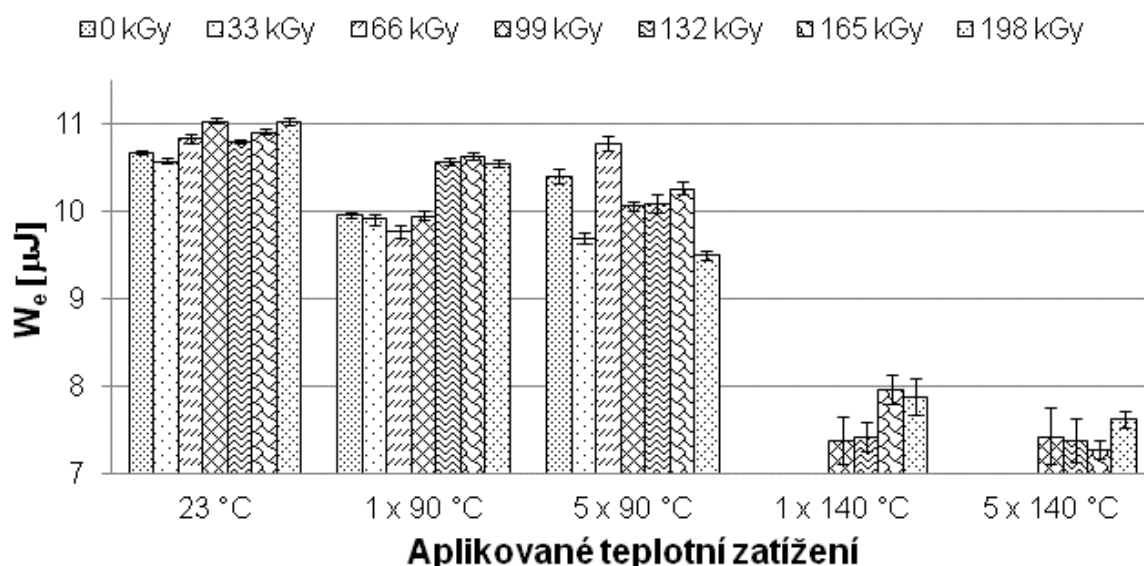


Obr. 4. 30: Vtiskové tečení – PE-LD

Tab. 4. 16 Vtiskové tečení – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
C _{IT-23-0} [%]	8,30	8,32	0,07	0,02	8,16	8,43
C _{IT-23-198} [%]	8,15	8,20	0,12	0,04	7,84	8,27
C _{IT-1x90-0} [%]	12,38	12,37	0,07	0,02	12,27	12,49
C _{IT-1x90-198} [%]	11,69	11,69	0,07	0,02	11,54	11,83
C _{IT-5x90-0} [%]	12,60	12,55	0,18	0,06	12,42	12,97
C _{IT-5x90-198} [%]	13,76	13,74	0,09	0,03	13,62	13,92
C _{IT-1x140-198} [%]	15,67	15,64	0,47	0,15	14,92	16,46
C _{IT-5x140-198} [%]	13,88	13,84	0,42	0,13	13,03	14,56

Na Obr. 4. 31 můžeme vidět grafické zobrazení elastické deformační práce vnikacího procesu PE-LD v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. Elastická deformační práce u modifikovaného zkušebního tělesa dávkou záření 198 kGy, které nebylo teplotně zatíženo, dosáhla hodnoty $(11,03 \pm 0,02) \mu\text{J}$. Po pětinasobném teplotním zatížení při 90 °C elastická deformační práce klesla o 14 % a po pětinasobném teplotním zatížení při 140 °C o 31 % vůči teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky záření 198 kGy, viz Tab. 4. 17.

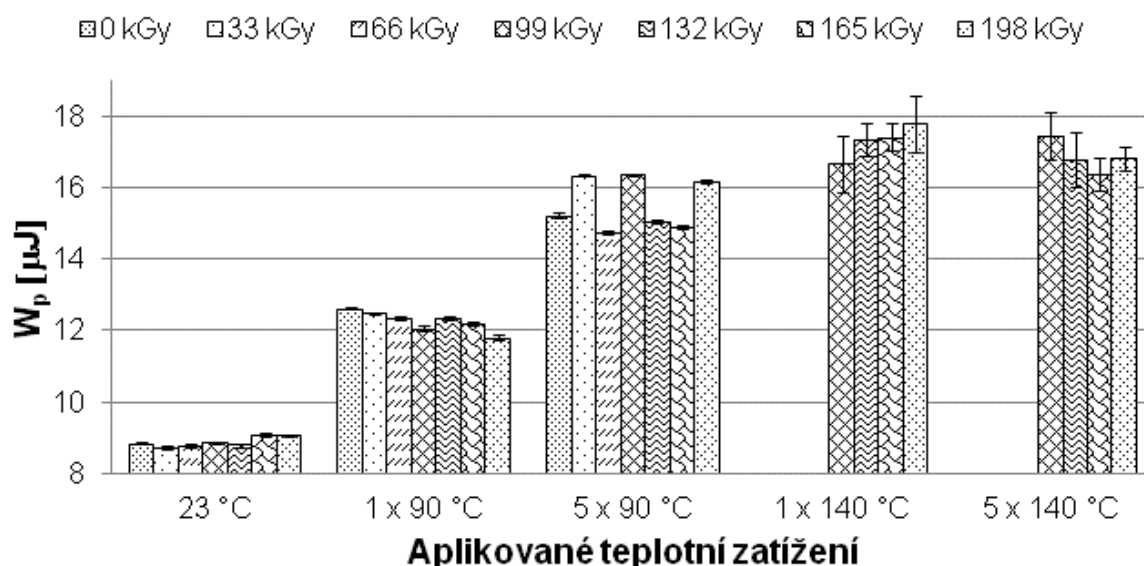


Obr. 4. 31: Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD

Tab. 4. 17 Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
W_{e-23-0} [μJ]	10,68	10,68	0,02	0,01	10,65	10,71
$W_{e-23-198}$ [μJ]	11,03	11,02	0,04	0,01	10,99	11,09
$W_{e-1x90-0}$ [μJ]	9,96	9,95	0,04	0,01	9,91	10,04
$W_{e-1x90-198}$ [μJ]	10,55	10,55	0,04	0,01	10,48	10,63
$W_{e-5x90-0}$ [μJ]	10,40	10,37	0,09	0,03	10,33	10,62
$W_{e-5x90-198}$ [μJ]	9,50	9,48	0,05	0,02	9,45	9,58
$W_{e-1x140-198}$ [μJ]	7,89	7,93	0,21	0,07	7,48	8,17
$W_{e-5x140-198}$ [μJ]	7,62	7,63	0,10	0,03	7,46	7,74

Na Obr. 4. 32 můžeme vidět závislost plastické deformační práce vnikacího procesu PE-LD na dávce záření a teplotním zatížení. U plastické deformační práce můžeme vidět přesně opačný trend jako u elasticke deformační práce. S rostoucím teplotním zatížením roste plastická deformační práce, kdy u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy, které bylo pětinasobně teplotně zatíženo při 140 °C, došlo k vzrůstu o 86 % vůči teplotně nezatíženému tělesu stejné dávky záření, přičemž hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně modifikovaný PE-LD pro jednotlivá teplotní zatížení jsou vyčíslena v Tab. 4. 18.

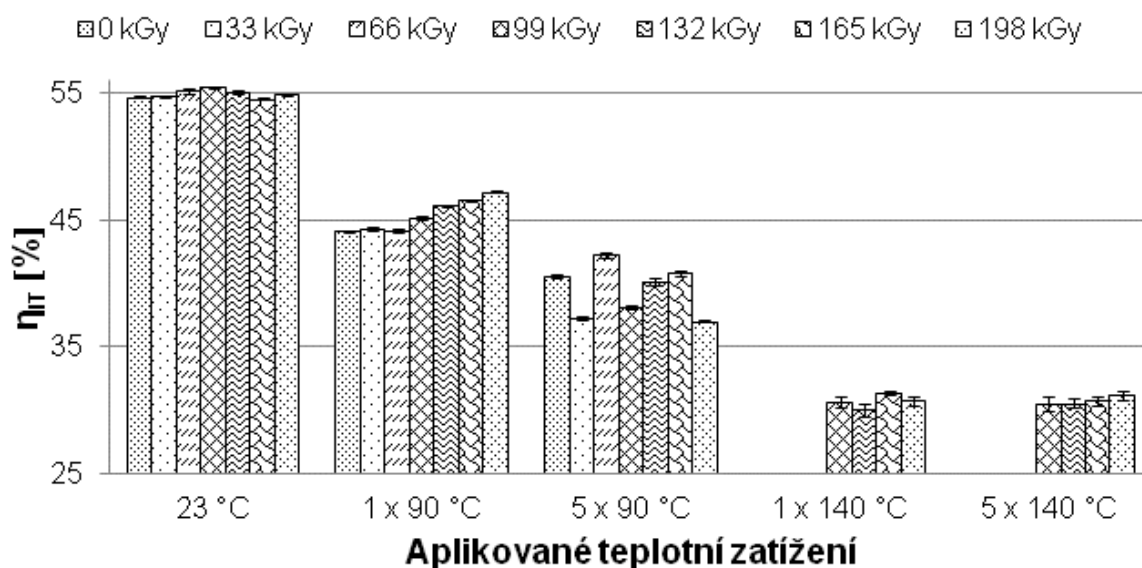


Obr. 4. 32: Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD

Tab. 4. 18 Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-LD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
W _{p-23-0} [μJ]	8,85	8,83	0,03	0,01	8,83	8,90
W _{p-23-198} [μJ]	9,06	9,07	0,04	0,01	9,00	9,11
W _{p-1x90-0} [μJ]	12,62	12,62	0,03	0,01	12,58	12,67
W _{p-1x90-198} [μJ]	11,80	11,82	0,07	0,02	11,62	11,87
W _{p-5x90-0} [μJ]	15,22	15,22	0,08	0,02	15,07	15,35
W _{p-5x90-198} [μJ]	16,16	16,17	0,05	0,01	16,08	16,22
W _{p-1x140-198} [μJ]	17,79	18,03	0,78	0,25	16,59	19,06
W _{p-5x140-198} [μJ]	16,83	16,87	0,33	0,10	16,40	17,23

Na Obr. 4. 33 je popsáno grafické znázornění koeficientu zpětné deformace PE-LD na dávce záření a teplotním zatížení. Trend koeficientu zpětné deformace je obdobný jako u elastické deformační práce vnikacího procesu, protože je to podíl této práce vůči celkové vykonané práci vnikacího procesu. Pokles koeficientu zpětné deformace u zkušebnímu tělesu ozářeného dávkou 198 kGy, které bylo teplotně zatíženo při 140 °C, je 44 % oproti teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky záření, jak můžeme vidět v Tab. 4. 19.



Obr. 4. 33: Koeficient zpětné deformace – PE-LD

Tab. 4. 19 Koeficient zpětné deformace – PE-LD

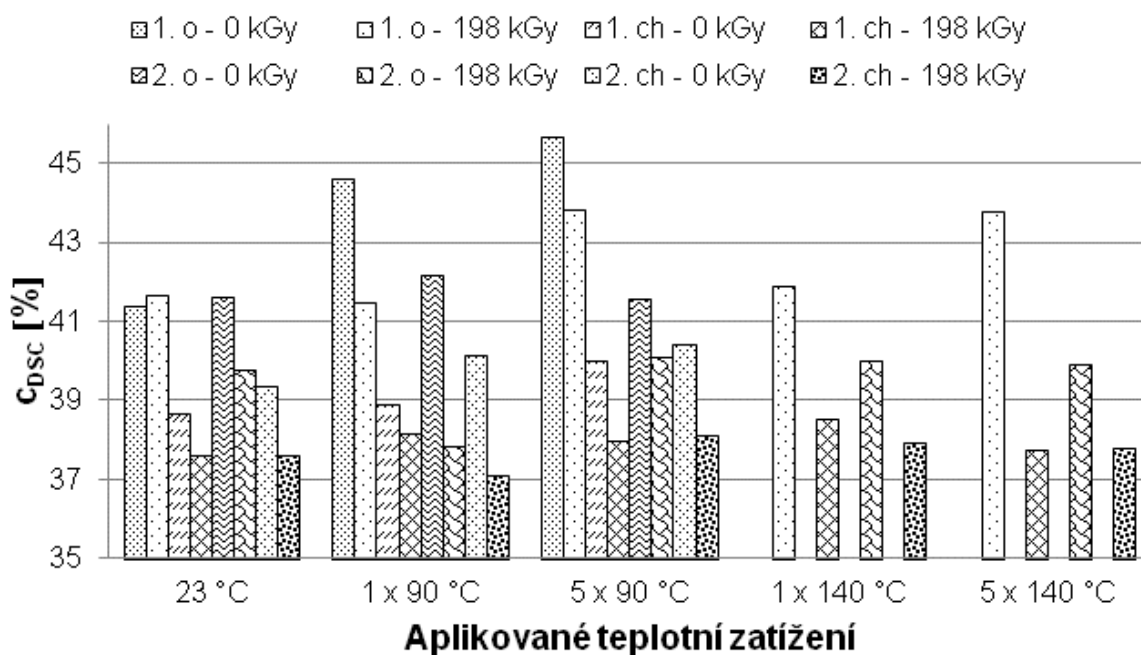
n = 10	X	m	s	U _A	min	max
η _{IT-23-0} [%]	54,68	54,69	0,06	0,02	54,58	54,77
η _{IT-23-198} [%]	54,90	54,90	0,06	0,02	54,83	55,06
η _{IT-1x90-0} [%]	44,11	44,13	0,07	0,02	44,00	44,21
η _{IT-1x90-198} [%]	47,20	47,18	0,09	0,03	47,07	47,41
η _{IT-5x90-0} [%]	40,53	40,55	0,12	0,04	40,25	40,68
η _{IT-5x90-198} [%]	37,02	36,99	0,09	0,03	36,86	37,18
η _{IT-1x140-198} [%]	30,73	30,64	0,42	0,13	30,00	31,35
η _{IT-5x140-198} [%]	31,17	31,13	0,31	0,10	30,79	31,68

4.2.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC byla zvolena z důvodu posouzení změn krystalinity, teploty tání a krystalizace vlivem teplotního zatížení. Zejména hodnota stupně krystalinity by mohla ukázat, jakou spojitost má změna struktury materiálu s mechanickým chováním. Prvním ohřevem můžeme zjistit historii daného materiálu, po ochlazení a opětovném ohřátí získáváme výsledky zkoumaného materiálu bez tepelné historie, všechna zkušební tělesa jsou ohřívána a chlazena stejnou rychlostí. Při druhém ohřevu můžeme určit strukturální změny, které proběhly v materiálu vlivem předchozího teplotního zatížení.

Obr. 4. 34 zobrazuje vyhodnocení krystalinity z DSC v závislosti na předchozím teplotním zatížení. Můžeme pozorovat, že vlivem radičního síťování se krystalinita mění pouze minimálně. Zkušební těleso modifikované

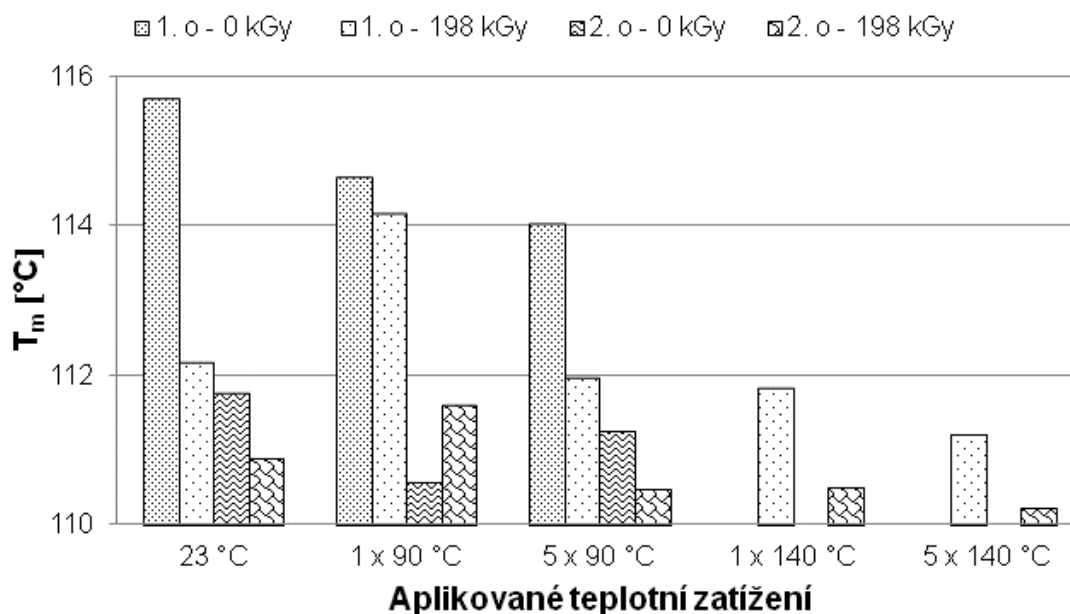
dávku záření 198 kGy po teplotním zatížení 90 °C má podobnou krystalinitu jako před teplotním zatížením. Nicméně neozářené zkušební těleso po teplotním zatížení 90 °C má vyšší krystalinitu o 3 % oproti teplotně nezatíženému tělesu. Po pětinasobném ohřevu při 90 °C se krystalinita u neozářeného i ozářeného zkušební tělesa dávkou záření 198 kGy zvýší cca o 1 % vůči teplotně zatíženým zkušebním tělesům při 90 °C. Podobné hodnoty bylo dosaženo i u tělesa s dávkou záření 198 kGy po pětinasobném teplotním zatížení při 140 °C. Po odstranění teplotní historie nebyla zpozorována žádná velká změna krystalinity.



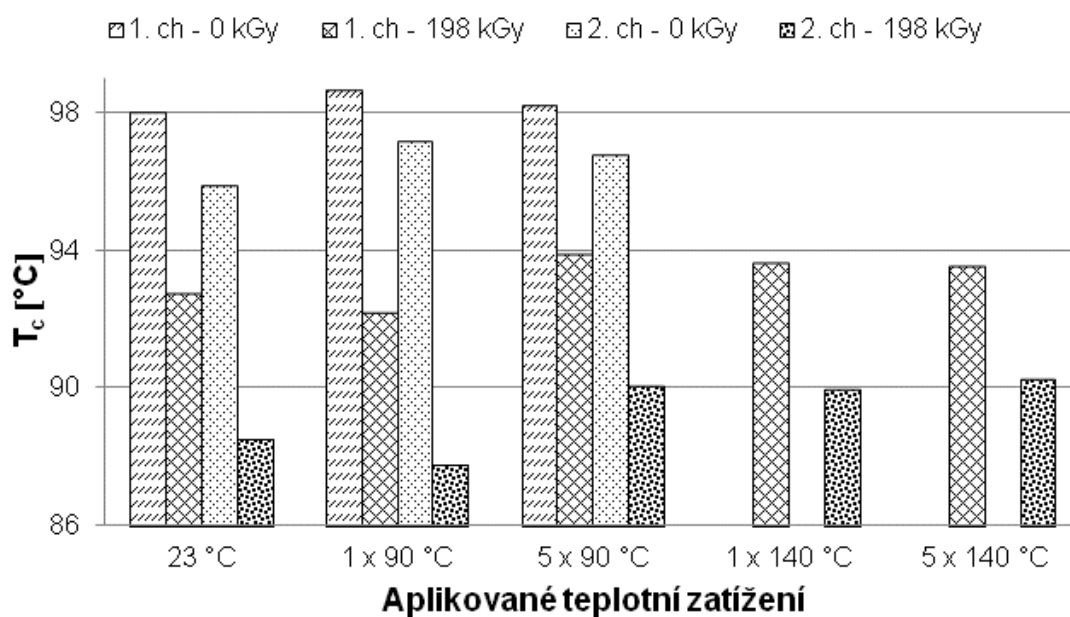
Obr. 4. 34: Krystalinita vyhodnocená z DSC – PE-LD

Na Obr. 4. 35 je vyobrazeno vyhodnocení teploty tání z DSC na teplotním zatížení, kde teplota tání neozářeného zkušební tělesa mírně klesá s rostoucím teplotním zatížením. Po pětinasobném teplotním zatížení byl naměřen pokles teploty tání o 2 °C oproti teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu. Po odstranění teplotní historie nejsou pozorovatelné patrné změny. U zkušebních těles ozářených dávkou 198 kGy nebyl zpozorován vliv teplotního zatížení, mimo tělesa po teplotním zatížení při 90 °C, kdy teplota tání vzrostla o 2 °C vůči teplotně nezatíženému tělesu.

Na Obr. 4. 36 můžeme sledovat vyhodnocení teploty krystalizace z DSC v závislosti na teplotním zatížení. Změna teploty krystalizace vlivem teplotního zatížení nebyla zpozorována. Nicméně teplota krystalizace klesá s dávkou záření, rozdíl mezi neozářeným a maximálně ozářeným zkušebním tělesem činí 5 °C.



Obr. 4. 35: Teplota tání vyhodnocená z DSC – PE-LD

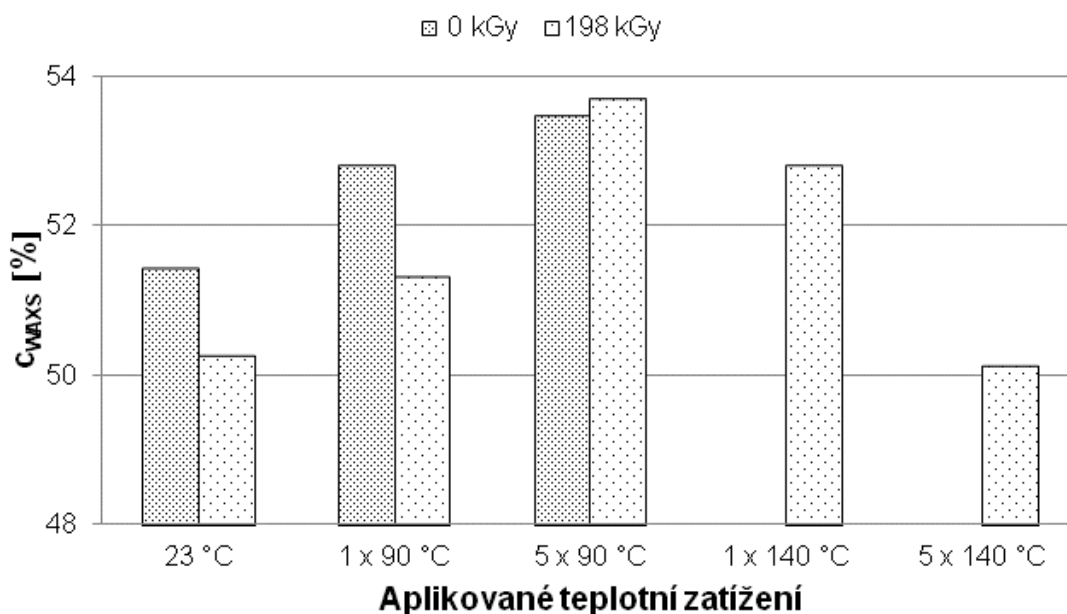


Obr. 4. 36: Teplota krystalizace vyhodnocená z DSC – PE-LD

4.2.5 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS)

WAXS hodnotí morfologii krystalu a stupeň krystalinity. V této studii byla použita jako doplňující metoda DSC, aby potvrdila trend získaných výsledků.

Na Obr. 4. 37 je zobrazeno vyhodnocení krystalinity z WAXS v závislosti na teplotním zatížení. Z vyhodnocení je vidět, že trend se částečně shoduje s měřením krystalinity z DSC, nicméně změny získané z WAXS jsou poměrně malé, což brání přesnému určení, k jakým změnám přesně ve struktuře došlo.



Obr. 4. 37: Krystalinita vyhodnocená z WAXS – PE-LD

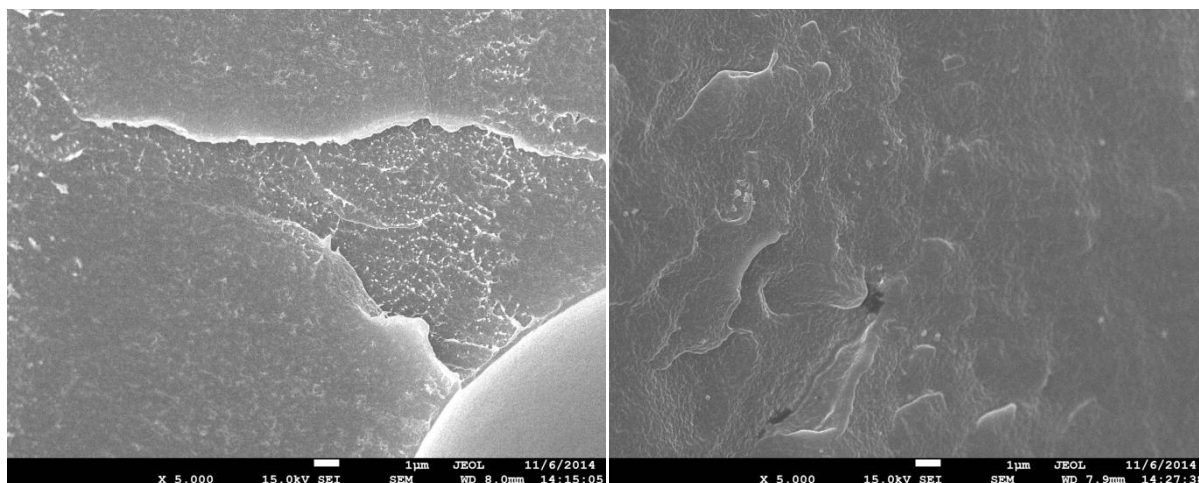
4.2.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Struktura zkušebních těles nemodifikovaných a modifikovaných radiačním sítováním dávkou záření 198 kGy před a po teplotním zatížení byla zkoumána SEM na lomových plochách, které byly pokoveny zlatem v argonové atmosféře. Obrázky byly zaznamenány s 5000 násobným zvětšením u všech měřených zkušebních těles.

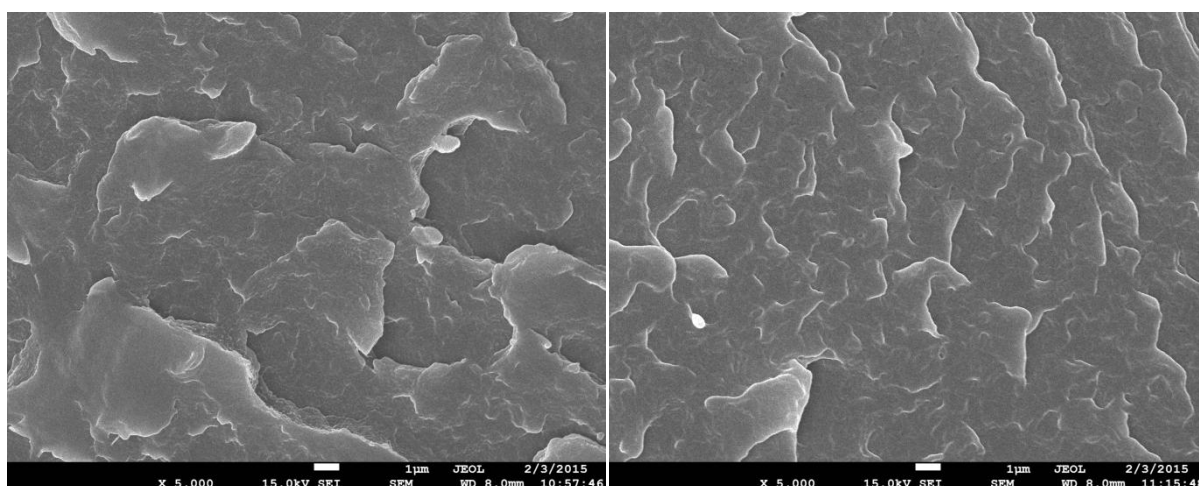
Na Obr. 4. 38 můžeme vidět strukturu teplotně nezatížených zkušebních těles, vlevo je zobrazena struktura nemodifikovaného zkušebního tělesa a vpravo struktura modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy. Z obrázků můžeme vidět patrný rozdíl ve struktuře mezi neozářeným a ozářeným zkušebním tělesem. Na neozářeném zkušebním tělese jsou pozorovány lomové plochy, které se vyznačují jasným přechodem mezi plochami. U ozářeného zkušebního tělesa dávkou 198 kGy je pozorován vliv prostorové sítě, která brání v postupu trhliny, která je vidět u neozářeného tělesa.

Na Obr. 4. 39 můžeme sledovat strukturu po teplotním zatížení zkušebních těles při 90 °C, vlevo je zobrazena struktura nemodifikovaného zkušebního tělesa a vpravo struktura modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy. U neozářeného PE-LD jsou pozorovány hlubší trhliny větších rozměrů než u ozářeného zkušebního tělesa dávkou 198 kGy.

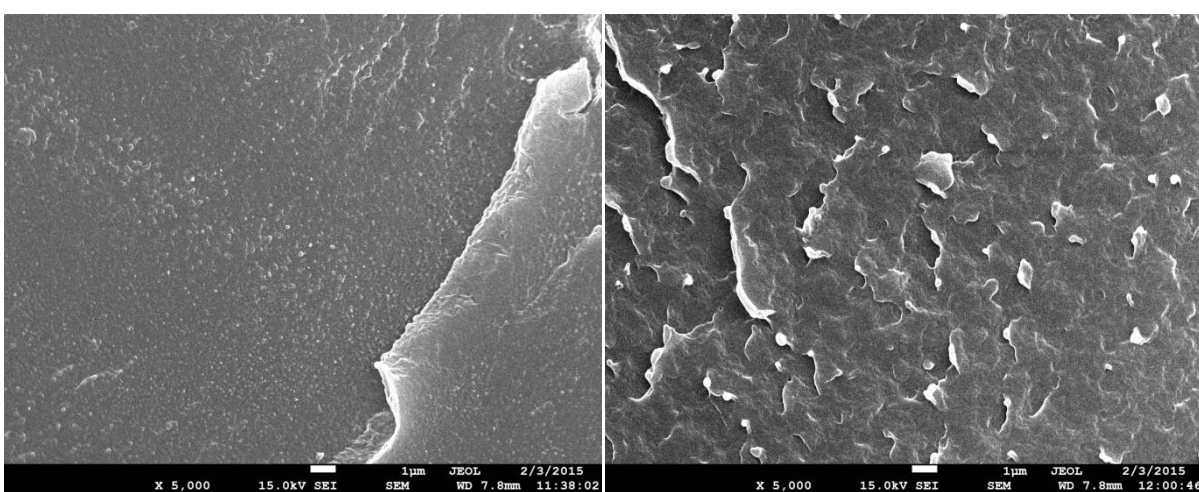
Na Obr. 4. 40 je vidět strukturu po pětinasobném teplotním zatížení zkušebních těles při 90 °C, vlevo je zobrazena struktura nemodifikovaného zkušebního tělesa a vpravo struktura modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy. U neozářeného tělesa je vidět trhlina přes celý pořízený snímek, nicméně u ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy jsou viditelné trhliny, které dosahují mikrometrických rozměrů.



Obr. 4. 38: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy (vpravo)

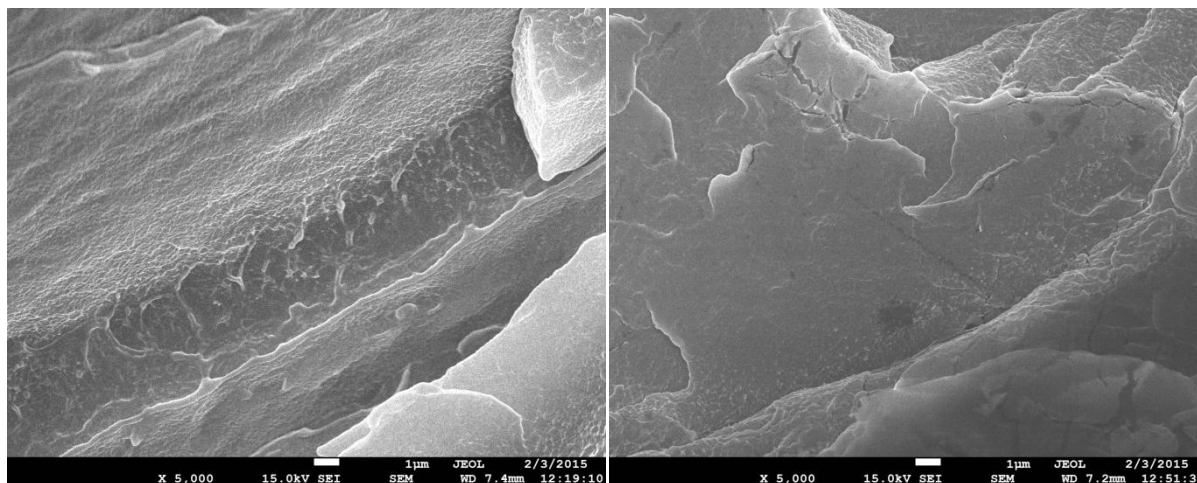


Obr. 4. 39: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy (vpravo) po teplotním zatížení při 90 °C



Obr. 4. 40: SEM 5000 x – lomová plocha neozářeného (vlevo) a ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy (vpravo) po pětinasobném teplotním zatížení při 90 °C

Na Obr. 4. 41 je vidět struktura ozářených zkušebních těles dávkou 198 kGy po teplotním zatížení zkušebních těles při 140 °C, vlevo je zobrazena struktura po prvním cyklu ohřevu a vpravo struktura po pětinasobném ohřevu. Z obrázků je vidět značné poškození vlivem teplotního zatížení, kde můžeme pozorovat velké povrchové změny, které můžou částečně poukazovat na tepelnou degradaci materiálu.



Obr. 4. 41: SEM 5000 x – lomová plocha ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy po ohřevu při 140 °C (vlevo) a po pětinasobném ohřevu při 140 °C (vpravo)

4.3 Vliv teplotního zatížení na vlastnosti PE-HD

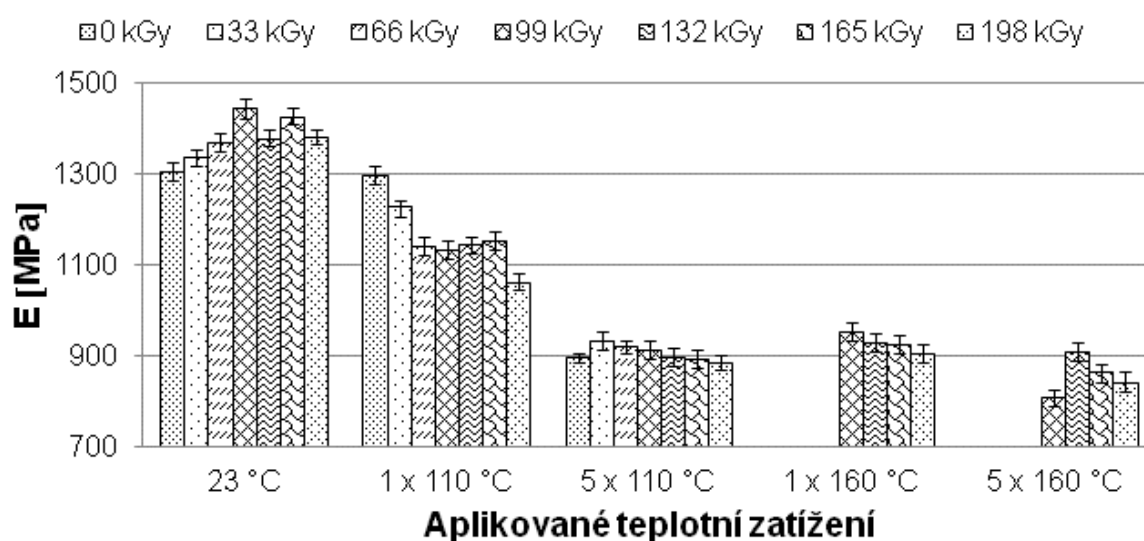
U PE-LD nedošlo k významným změnám mechanických vlastností vlivem radiačního síťování. Nicméně vlivem teplotního zatížení se mechanické vlastnosti mění – bylo zjištěno, že tahové vlastnosti po teplotním zatížení se významně nezhoršují, ba naopak, po teplotním zatížení při 140 °C se tahové vlastnosti významně zlepšily. Zhoršení rázové houževnatosti v tahu rovněž nebylo zaznamenáno. Na druhou stranu došlo ke zhoršení povrchových vlastností, což potvrdila zkouška mikrotvrdosti, kde dochází k povrchové oxidaci a tím pádem i zhoršení mechanických vlastností povrchové vrstvy. Nicméně DSC ani WAXS nepotvrdily změnu krystalinity, která by mohla poukazovat na změnu krystalické struktury.

V následující části je popsán vliv teplotního zatížení na vlastnosti PE-HD. Byly využity stejné metody testování jako u PE-LD, aby bylo dosaženo porovnatelnosti naměřených výsledků, které jsou dále popsány v kapitole 4.4 – Diskuze získaných výsledků.

4.3.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška probíhala při pokojové teplotě na nemodifikovaných i zkušebních tělesech modifikovaných radiačním síťováním, která byla následně teplotně zatížena v režimu dle Tab. 3. 3.

Na Obr. 4. 42 je zobrazeno grafické vyhodnocení modulu pružnosti PE-HD v závislosti na teplotním zatížení a dávce záření. U teplotně nezatížených zkušebních těles dochází s rostoucí dávkou záření k mírnému nárůstu modulu pružnosti. Nárůst modulu pružnosti teplotně nezatíženého zkušebního tělesa modifikovaného dávkou záření 198 kGy činí 6 % vůči nemodifikovanému zkušebnímu tělesu. To velmi dobře odpovídá zjištěním prezentovaným v pracích Holíka a kolektivu [104] [105]. Po teplotním zatížení při 110 °C dochází k poklesu modulu pružnosti s rostoucí dávkou o 18 %. Po pětinasobném ohřevu při 110 °C a ohřevu při 160 °C se modul pružnosti nemění s dávkou záření. Pokles je však výraznější a dosahuje až 35 % vůči teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu ozářeného dávkou 198 kGy. V Tab. 4. 20 jsou vyobrazeny hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně síťovaný PE-HD pro jednotlivá teplotní zatížení.

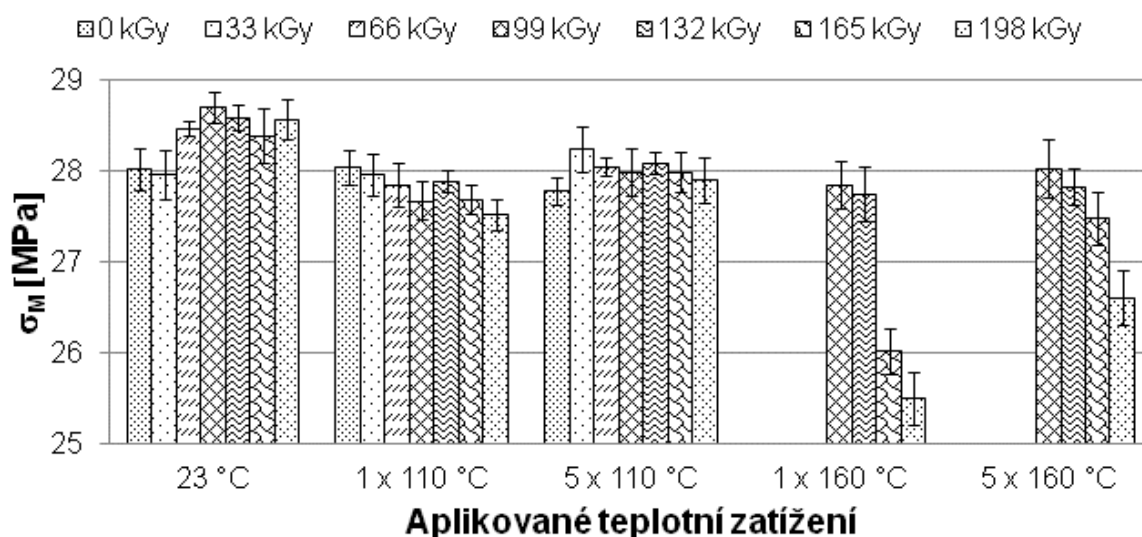


Obr. 4. 42: Modul pružnosti v tahu – PE-HD

Tab. 4. 20 Modul pružnosti v tahu – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
E₂₃₋₀ [MPa]	1305	1297	20	6	1282	1333
E₂₃₋₁₉₈ [MPa]	1382	1385	17	5	1352	1407
E_{1x110-0} [MPa]	1298	1292	19	6	1267	1327
E_{1x110-198} [MPa]	1063	1068	19	6	1023	1093
E_{5x110-0} [MPa]	896	901	12	4	875	909
E_{5x110-198} [MPa]	885	880	17	5	864	917
E_{1x160-198} [MPa]	904	900	20	6	869	936
E_{5x160-198} [MPa]	842	843	22	7	807	874

Na Obr. 4. 43 je graficky znázorněno napětí na mezi pevnosti při různých aplikovaných dávkách záření. Teplotní zatížení stejně jako dávka záření nemá významný vliv na změnu napětí na mezi pevnosti, nicméně byl zaznamenán pokles napětí na mezi pevnosti u zkušebních těles s dávkou záření 165 a 198 kGy po teplotním zatížení při 160 °C, tento pokles činil 10 % vůči ostatním zkušebním tělesům, Tab. 4. 21.



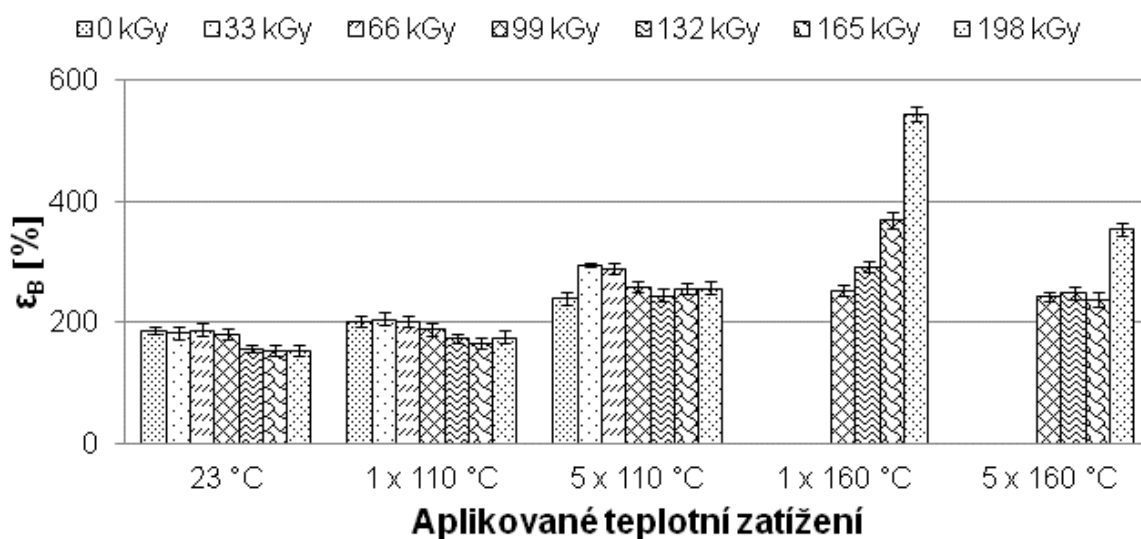
Obr. 4. 43: Napětí na mezi pevnosti – PE-HD

Tab. 4. 21 Napětí na mezi pevnosti – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
σ _{M-23-0} [MPa]	28,02	27,98	0,24	0,07	27,56	28,35
σ _{M-23-198} [MPa]	28,57	28,61	0,22	0,07	28,13	28,90
σ _{M-1x110-0} [MPa]	28,05	28,14	0,19	0,06	27,79	28,25
σ _{M-1x110-198} [MPa]	27,53	27,56	0,17	0,05	27,14	27,72
σ _{M-5x110-0} [MPa]	27,78	27,82	0,15	0,05	27,58	27,98
σ _{M-5x110-198} [MPa]	27,90	27,93	0,25	0,08	27,34	28,23
σ _{M-1x160-198} [MPa]	25,50	25,44	0,28	0,09	25,08	25,98
σ _{M-5x160-198} [MPa]	26,61	26,57	0,31	0,10	26,20	27,30

Na Obr. 4. 44 je vyobrazeno poměrné prodloužení při přetržení PE-HD v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. S rostoucí dávkou záření mírně klesá poměrné prodloužení při přetržení u zkušebních těles bez teplotní expozice a těles vystavených teplotě 110°C po dobu jedné hodiny oproti původnímu neozářenému zkušebnímu tělesu bez teplotního zatížení. Zkušební těleso s dávkou záření 198 kGy, které bylo vystaveno teplotě 160°C, dosáhlo podstatně vyššího poměrného prodloužení (+ 68 %) v porovnání s neozářeným zkušebním

tělesem, které nebylo vystaveno teplotnímu zatížení. Pětinasobná expozice teplotě 160 °C způsobila mírný pokles poměrného prodloužení na hodnoty mírně vyšší než u těles bez teplotního zatížení.



Obr. 4. 44: Poměrné prodloužení při přetržení – PE-HD

Tab. 4. 22 Poměrné prodloužení při přetržení – PE-HD

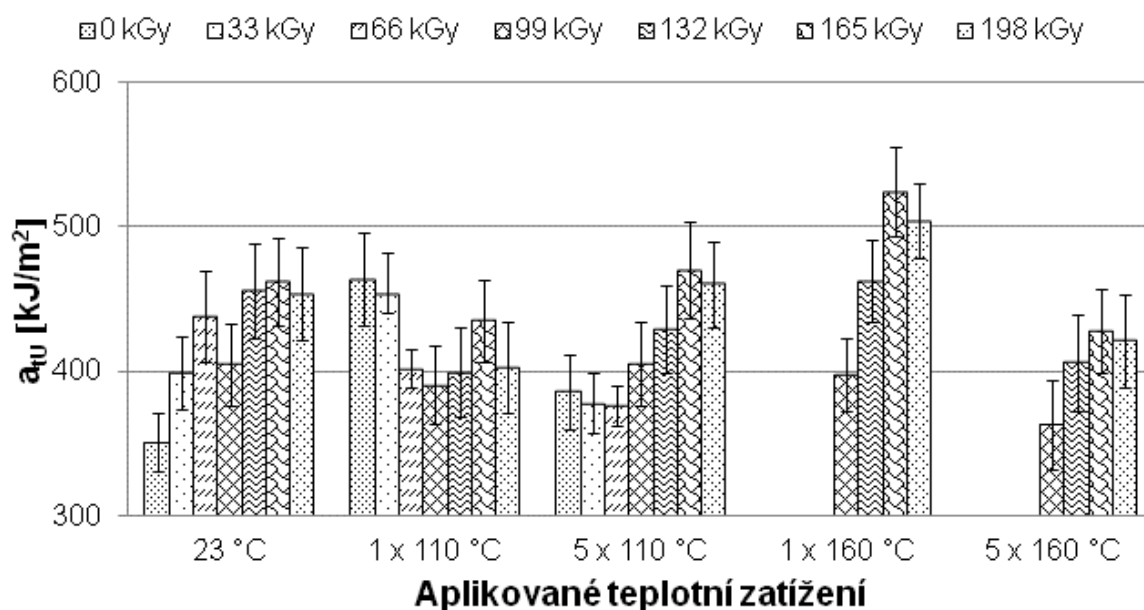
n = 10	X	m	s	U _A	min	max
ε _{B-23-0} [%]	187,0	185,2	7,3	2,3	178,5	198,6
ε _{B-23-198} [%]	153,4	153,0	9,5	3,0	140,1	166,3
ε _{B-1x110-0} [%]	201,2	199,3	8,7	2,8	186,7	216,3
ε _{B-1x110-198} [%]	176,0	176,4	10,5	3,3	159,4	193,9
ε _{B-5x110-0} [%]	240,7	242,1	10,3	3,3	225,6	263,0
ε _{B-5x110-198} [%]	257,3	260,9	9,9	3,1	242,2	270,1
ε _{B-1x160-198} [%]	545,1	545,6	11,8	3,7	523,8	567,0
ε _{B-5x160-198} [%]	354,7	355,1	10,7	3,4	335,6	368,5

4.3.2 Rázová zkouška v tahu

Zkouška rázové houževnatosti v tahu byla prováděna při pokojové teplotě na zkušebních tělesech, která byla radiačně zesíťována v dané škále dávek a teplotně zatížena v režimu dle Tab. 3. 3.

Na Obr. 4. 45 jsou znázorněny výsledky rázové houževnatosti PE-HD v tahu v závislosti na dávce záření a teplotním zatížení. U zkušebních těles bez teplotního zatížení byl zaznamenán růst rázové houževnatosti v tahu, kdy vzrostla o 29 % u maximální dávky záření (198 kGy) vůči neozářenému zkušebnímu tělesu. Po prvním ohřevu při 110 °C dochází k poklesu rázové

houževnatosti v tahu s rostoucí dávkou záření, nicméně k opětovnému nárůstu dochází po pětinasobném ohřevu při stejné teplotě. Nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti v tahu (524 ± 31) kJ/m² bylo dosaženo u zkušebního tělesa s dávkou záření 165 kGy, které bylo teplotně zatíženo při 160 °C po dobu jedné hodiny. Hodnoty rázové houževnatosti v tahu pro nemodifikovaný a maximálně radiačně síťovaný PE-HD pro jednotlivá teplotní zatížení jsou vyčísleny v Tab. 4. 23. Měření jsou však charakterizována velkým rozptylem naměřených hodnot.



Obr. 4. 45: Rázová houževnatost v tahu – PE-HD

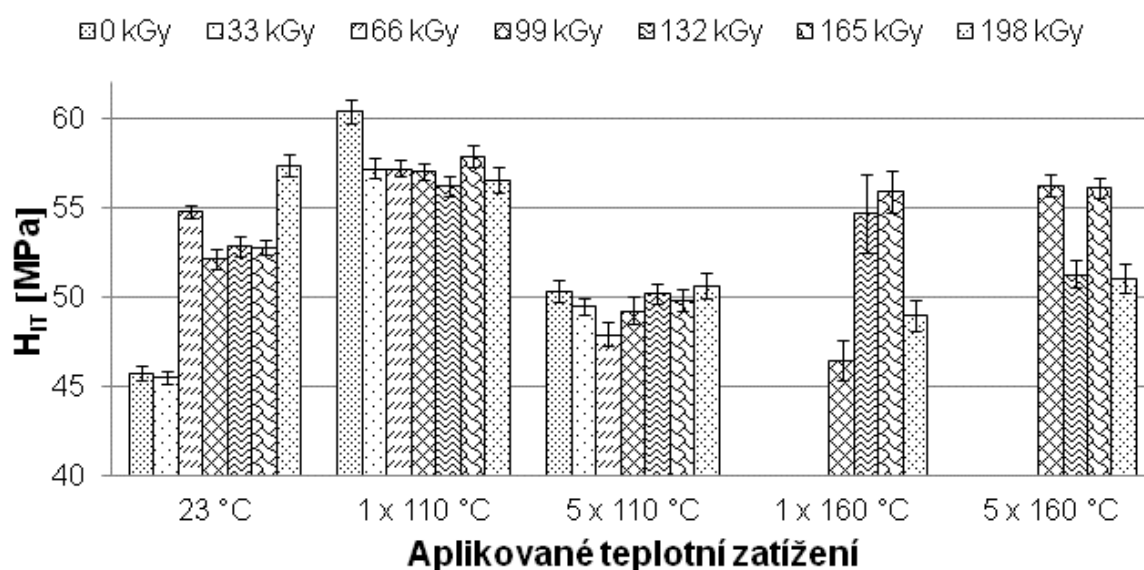
Tab. 4. 23 Rázová houževnatost v tahu – PE-HD

n = 12	X	m	s	U _A	min	max
$a_{tU-23-0}$ [kJ/m ²]	351	352	20	6	323	375
$a_{tU-23-198}$ [kJ/m ²]	453	441	32	10	405	509
$a_{tU-1x110-0}$ [kJ/m ²]	464	443	32	10	439	509
$a_{tU-1x110-198}$ [kJ/m ²]	403	391	32	10	365	461
$a_{tU-5x110-0}$ [kJ/m ²]	386	391	26	8	351	415
$a_{tU-5x110-198}$ [kJ/m ²]	460	453	30	9	417	525
$a_{tU-1x160-198}$ [kJ/m ²]	504	496	26	8	465	553
$a_{tU-5x160-198}$ [kJ/m ²]	421	412	32	10	392	508

4.3.3 Mikrotvrdość

Zkoumání mikromechanických vlastností povrchové vrstvy je stejně důležité jako údaje z makromechanických zkoušek. Zhoršení vlastností povrchové vrstvy může vést ke stejně závažným problémům, např. u lepených spojů, jako selhání materiálu v makro měřítku. U PE-LD bylo zjištěno výrazné zhoršení vlastností povrchové vrstvy vlivem teplotního zatížení. V této kapitole je popsán vliv teplotního zatížení a dávky záření na vlastnosti povrchové vrstvy zkušebních těles PE-HD zkoumané pomocí instrumentované zkoušky mikrotvrdości.

Na Obr. 4. 46 je znázorněna závislost vtiskové tvrdosti PE-HD na teplotním zatížení a dávce záření. Z naměřených hodnot vyplývá výrazné zvýšení vtiskové tvrdosti po vystavení teplotě 110 °C. Ke zvýšení hodnoty vtiskové tvrdosti došlo u všech zkušebních těles včetně těles neozářených. Tuto změnu není proto možné přičítat modifikaci ozařováním. Po pětinasobném vystavení teplotě 110 °C došlo naopak ve všech případech k poklesu vtiskové tvrdosti až pod hodnoty naměřené při 23 °C. Teplotní zatížení při 160 °C přineslo v obou případech hodnoty téměř srovnatelné s vtiskovou tvrdostí naměřenou při 23 °C. V Tab. 4. 24 jsou vypsány hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně modifikovaný PE-HD při jednotlivých teplotních zatíženích.



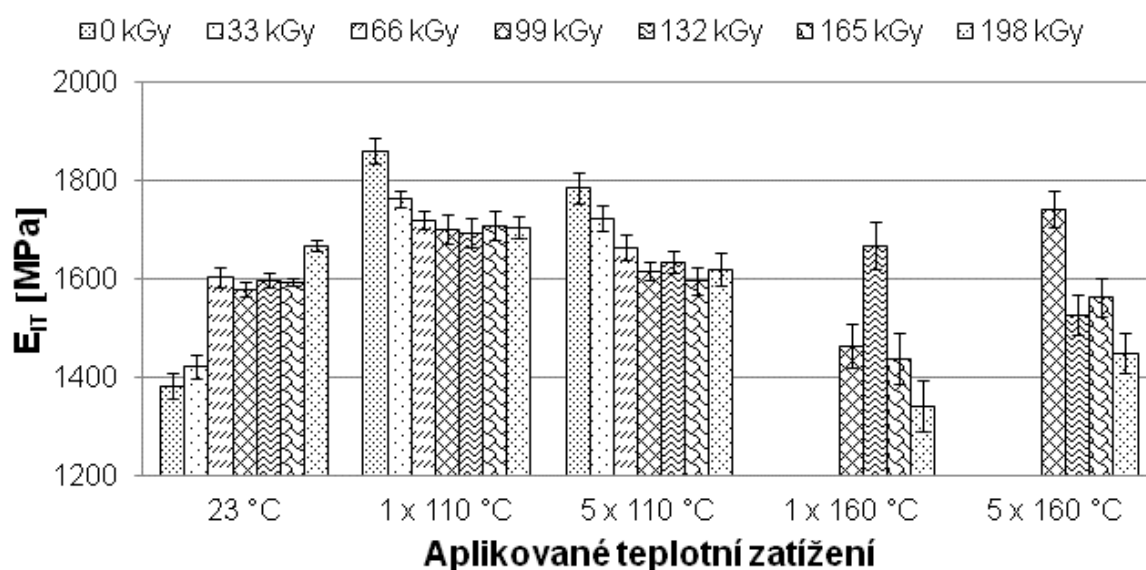
Obr. 4. 46: Vtisková tvrdost – PE-HD

Obr. 4. 47 popisuje závislost vtiskového modulu PE-HD na dávce záření a teplotním zatížení. Při teplotě 23 °C dochází k nárůstu vtiskového modulu PE-HD o téměř 20 % s nejvyšším nárůstem u těles ozářených dávkou 198 kGy. K mírnému nárůstu vtiskového modulu došlo u všech zkušebních těles po expozici při teplotě 110 °C s výjimkou neozářeného polymeru, u kterého byl nárůst vtiskového modulu výrazný (o 35 %). Opakované teplotní zatížení při teplotě 110 °C vykazuje podobný trend. S výjimkou neozářeného PE-HD a ozářeného malými dávkami (33 kGy) jsou hodnoty vtiskového modulu

srovnatelné s hodnotami naměřenými při 23 °C. Zatížení teplotou 160 °C způsobí mírný pokles vtiskového modulu s výjimkou zkušebních těles ozářených dávkou 132 kGy, kdy vtiskový modul dokonce mírně vzrostl. Z naměřených hodnot vyplývá, že i při expozici testovaného materiálu teplotami až 160 °C nedochází k výraznému poklesu vtiskového modulu pod hodnotu neozařeného PE-HD naměřeného při teplotě 23 °C, Tab. 4. 25.

Tab. 4. 24 Vtisková tvrdost – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
H _{IT-23-0} [MPa]	45,72	45,62	0,41	0,13	45,17	46,53
H _{IT-23-198} [MPa]	57,38	57,30	0,58	0,18	56,54	58,51
H _{IT-1x110-0} [MPa]	60,42	60,32	0,65	0,21	58,93	61,36
H _{IT-1x110-198} [MPa]	56,55	56,55	0,74	0,24	55,59	57,54
H _{IT-5x110-0} [MPa]	50,33	50,35	0,63	0,20	49,01	51,18
H _{IT-5x110-198} [MPa]	50,65	50,66	0,68	0,22	49,77	51,52
H _{IT-1x160-198} [MPa]	48,97	49,06	0,88	0,28	47,50	50,37
H _{IT-5x160-198} [MPa]	51,02	50,97	0,82	0,26	49,83	53,04

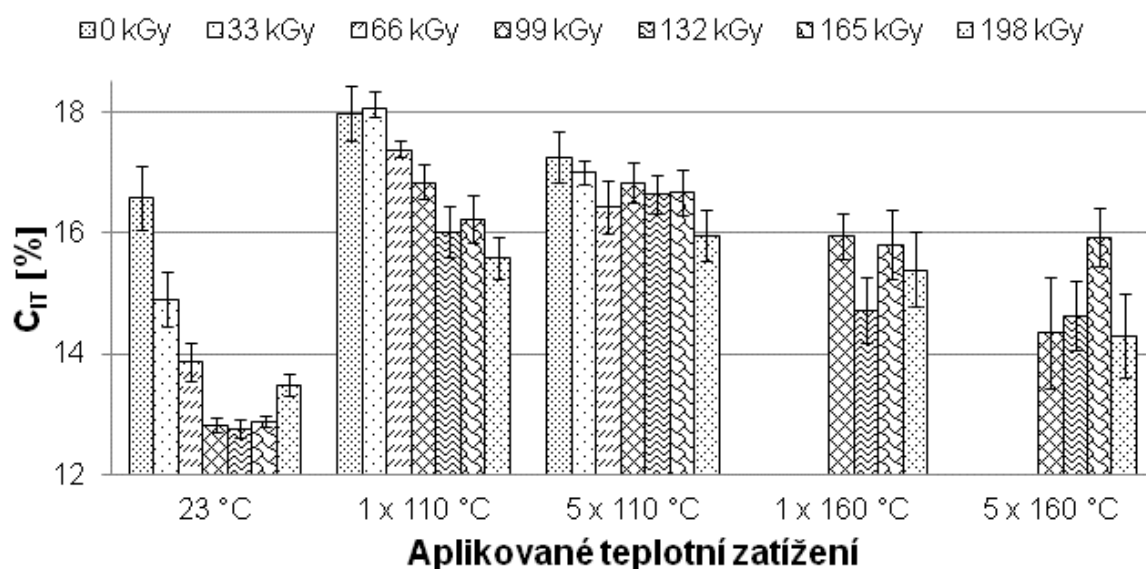


Obr. 4. 47: Vtiskový modul – PE-HD

Obr. 4. 48 vyobrazuje závislost vtiskového tečení na dávce záření a teplotním zatížení PE-HD. Po teplotním zatížení zkušebních těles můžeme pozorovat významné zvýšení vtiskového tečení. Po pětinasobném teplotním zatížení při 110 °C u zkušebního tělesa s dávkou záření 198 kGy bylo naměřeno vtiskové tečení o 18 % vyšší než u teplotně nezatíženého tělesa se stejnou dávkou záření, viz Tab. 4. 26. Z naměřených hodnot vyplývá, že modifikace PE-HD ozařováním příznivě ovlivňuje vtiskové tečení.

Tab. 4. 25 Vtiskový modul – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
E _{IT-23-0} [MPa]	1383,9	1387,6	26,6	8,4	1345,3	1427,8
E _{IT-23-198} [MPa]	1667,9	1669,9	11,0	3,5	1648,1	1682,3
E _{IT-1x110-0} [MPa]	1861,4	1871,1	25,3	8,0	1813,1	1893,8
E _{IT-1x110-198} [MPa]	1705,6	1699,9	23,5	7,4	1684,2	1762,1
E _{IT-5x110-0} [MPa]	1786,3	1793,8	31,0	9,8	1707,3	1816,9
E _{IT-5x110-198} [MPa]	1620,3	1606,7	34,1	10,8	1580,5	1688,8
E _{IT-1x160-198} [MPa]	1343,2	1338,9	52,5	16,6	1250,3	1455,0
E _{IT-5x160-198} [MPa]	1450,3	1442,9	40,8	12,9	1402,6	1541,6

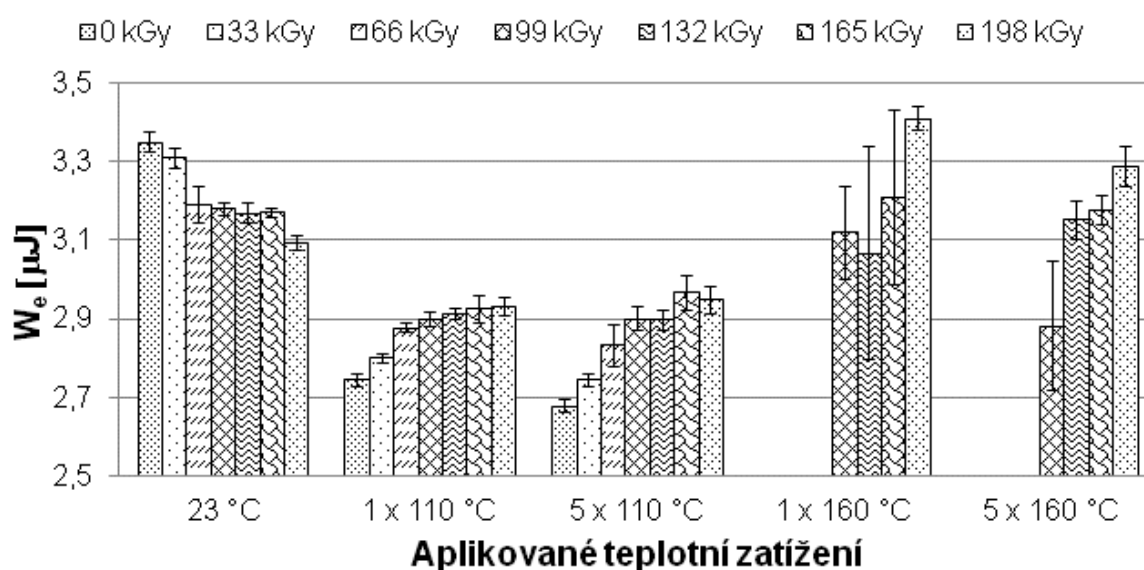


Obr. 4. 48: Vtiskové tečení – PE-HD

Tab. 4. 26 Vtiskové tečení – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
C _{IT-23-0} [%]	16,58	16,66	0,54	0,17	15,63	17,35
C _{IT-23-198} [%]	13,49	13,51	0,18	0,06	13,11	13,83
C _{IT-1x110-0} [%]	17,97	18,13	0,46	0,14	16,88	18,50
C _{IT-1x110-198} [%]	15,58	15,47	0,34	0,11	15,11	16,12
C _{IT-5x110-0} [%]	17,25	17,35	0,42	0,13	16,34	17,69
C _{IT-5x110-198} [%]	15,96	16,01	0,42	0,13	15,05	16,58
C _{IT-1x160-198} [%]	15,40	15,52	0,63	0,20	14,06	16,51
C _{IT-5x160-198} [%]	14,29	14,51	0,69	0,22	13,01	15,12

Na Obr. 4. 49 můžeme vidět grafické zobrazení elastické deformační práce vnikacího procesu PE-HD v závislosti na dávce ozáření a teplotním zatížení. Elastická deformační práce u teplotně nezatížených zkušebních těles s rostoucí dávkou záření klesá, oproti tomu ostatní zkušební tělesa, která byla teplotně zatížená, mají opačný charakter, s rostoucí dávkou záření elastická deformační práce roste. Zkušební těleso radiačně ozáření dávkou 198 kGy po teplotním zatížení při 110 °C vykazuje pokles elastické deformační práce o 5 % vůči teplotně nezatíženému tělesu stejné modifikace, ale po teplotním zatížení při 160 °C elastická deformační práce vzrostla o 10 % vůči teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky záření 198 kGy, přičemž hodnoty elastické deformační práce pro nemodifikovaný a maximálně radiačně modifikovaný PE-HD jsou vyčísleny v Tab. 4. 27.

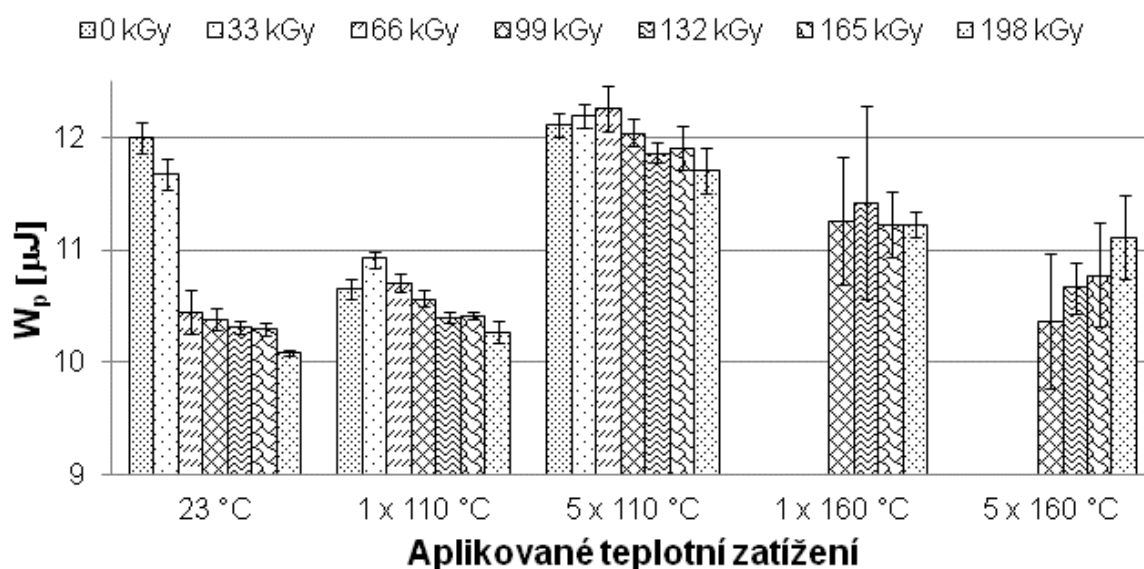


Obr. 4. 49: Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD

Tab. 4. 27 Elastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
W_{e-23-0} [μJ]	3,35	3,36	0,02	0,01	3,32	3,39
$W_{e-23-198}$ [μJ]	3,10	3,10	0,02	0,01	3,06	3,12
$W_{e-1x110-0}$ [μJ]	2,74	2,74	0,02	0,01	2,72	2,77
$W_{e-1x110-198}$ [μJ]	2,93	2,93	0,02	0,01	2,89	2,98
$W_{e-5x110-0}$ [μJ]	2,68	2,68	0,02	0,00	2,65	2,71
$W_{e-5x110-198}$ [μJ]	2,95	2,95	0,03	0,01	2,87	2,99
$W_{e-1x160-198}$ [μJ]	3,41	3,41	0,03	0,01	3,36	3,46
$W_{e-5x160-198}$ [μJ]	3,29	3,29	0,05	0,02	3,20	3,38

Na Obr. 4. 50 můžeme vidět závislost plastické deformační práce vnikacího procesu PE-HD na dávce záření a teplotním zatížení. U plastické deformační práce můžeme vidět opačný trend jako u elastické deformační práce. S rostoucím teplotním zatížením roste plastická deformační práce, kdy u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy, které bylo pětinasobně teplotně zatíženo při 110 °C, došlo k nárůstu o 20 % vůči teplotně nezatíženému tělesu stejné dávky záření. Tab. 4. 28 zobrazuje hodnoty pro nemodifikovaný a maximálně radiačně modifikovaný PE-HD pro jednotlivá teplotní zatížení.



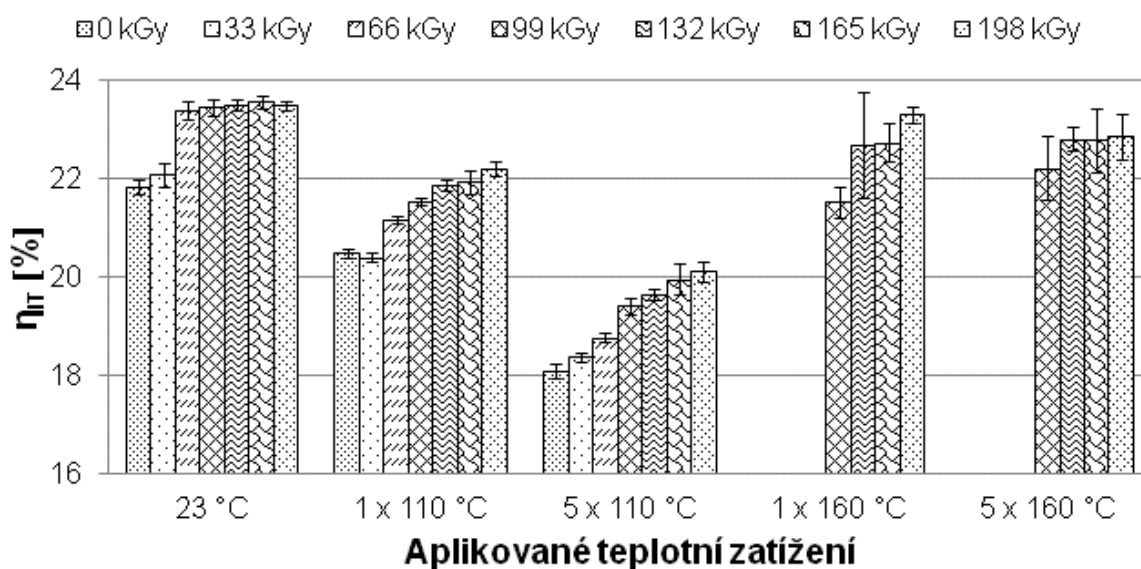
Obr. 4. 50: Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD

Tab. 4. 28 Plastická deformační práce vnikacího procesu – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
W _{p-23-0} [μJ]	12,00	11,93	0,14	0,04	11,86	12,35
W _{p-23-198} [μJ]	10,09	10,09	0,03	0,01	10,06	10,15
W _{p-1x110-0} [μJ]	10,65	10,62	0,09	0,03	10,56	10,83
W _{p-1x110-198} [μJ]	10,26	10,25	0,10	0,03	10,11	10,42
W _{p-5x110-0} [μJ]	12,12	12,15	0,11	0,03	11,82	12,23
W _{p-5x110-198} [μJ]	11,71	11,70	0,20	0,06	11,35	12,04
W _{p-1x160-198} [μJ]	11,23	11,22	0,11	0,04	11,07	11,43
W _{p-5x160-198} [μJ]	11,11	11,13	0,37	0,12	10,34	11,66

Na Obr. 4. 51 je popsáno grafické znázornění koeficientu zpětné deformace PE-HD na dávce záření a teplotním zatížení. Trend koeficientu zpětné deformace je obdobný jako u elastické deformační práce vnikacího procesu, protože je to podíl této práce vůči celkové vykonané práci vnikacího procesu.

Pokles koeficientu zpětné deformace u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy, které bylo pětinasobně teplotně zatíženo při 110 °C je 14 % oproti teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky záření, jak můžeme vidět v Tab. 4. 29, která zobrazuje hodnoty nemodifikovaného a maximálně radiálně modifikovaného PE-HD pro jednotlivá teplotní zatížení.



Obr. 4. 51: Koeficient zpětné deformace – PE-HD

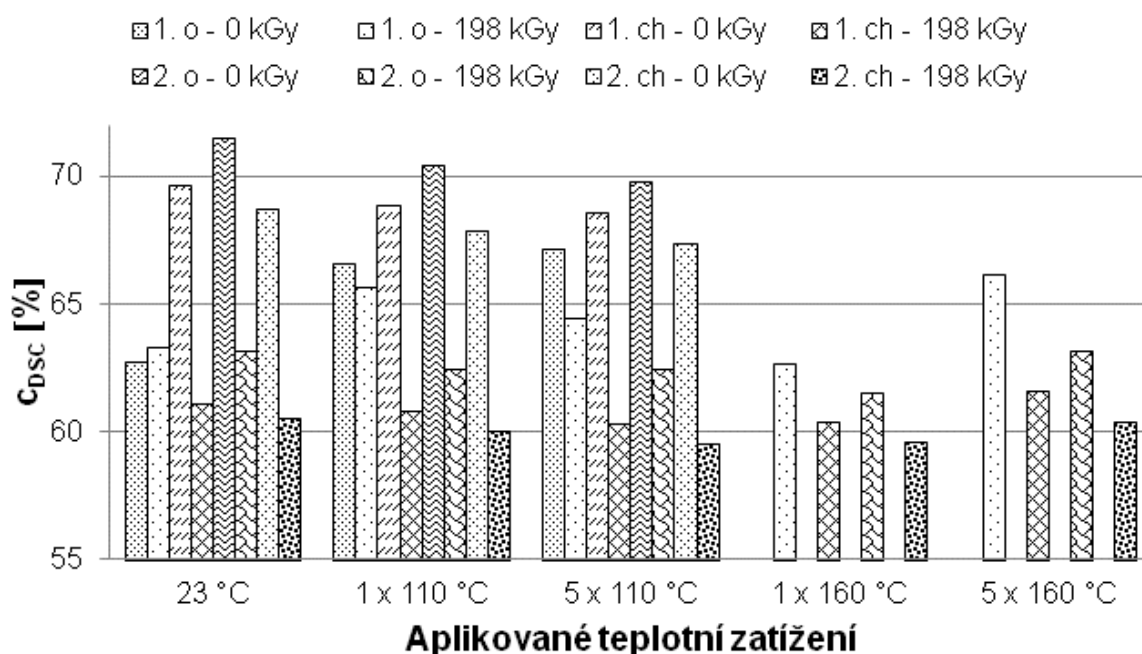
Tab. 4. 29 Koeficient zpětné deformace – PE-HD

n = 10	X	m	s	U _A	min	max
η _{IT-23-0} [%]	21,83	21,85	0,14	0,04	21,56	21,98
η _{IT-23-198} [%]	23,48	23,49	0,11	0,03	23,29	23,60
η _{IT-1x110-0} [%]	20,49	20,49	0,09	0,03	20,36	20,64
η _{IT-1x110-198} [%]	22,22	22,21	0,14	0,05	22,02	22,53
η _{IT-5x110-0} [%]	18,10	18,09	0,15	0,05	17,93	18,46
η _{IT-5x110-198} [%]	20,11	20,14	0,19	0,06	19,83	20,38
η _{IT-1x160-198} [%]	23,30	23,37	0,15	0,05	22,98	23,51
η _{IT-5x160-198} [%]	22,86	22,95	0,45	0,14	22,14	23,66

4.3.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Jak již bylo zmíněno, DSC je vhodná metoda pro posouzení změny krystalinity, teploty tání a krystalizace. Porovnáním výsledků z DSC a mechanických zkoušek můžeme určit spojitosti mezi strukturou materiálu a mechanickým chováním v závislosti na teplotním zatížení a dávce záření.

Obr. 4. 52 zobrazuje vyhodnocení krystalinity z DSC v závislosti na předchozím teplotním zatížení. Můžeme pozorovat, že vlivem radiačního sítování se krystalinita mění pouze minimálně. Rovněž můžeme vidět pouze malé změny krystalinity s teplotním zatížením, které se pohybují maximálně do 5 %. Po odstranění teplotní historie nebyla zpozorována žádná změna krystalinity.



Obr. 4. 52: Krystalinita vyhodnocená z DSC – PE-HD

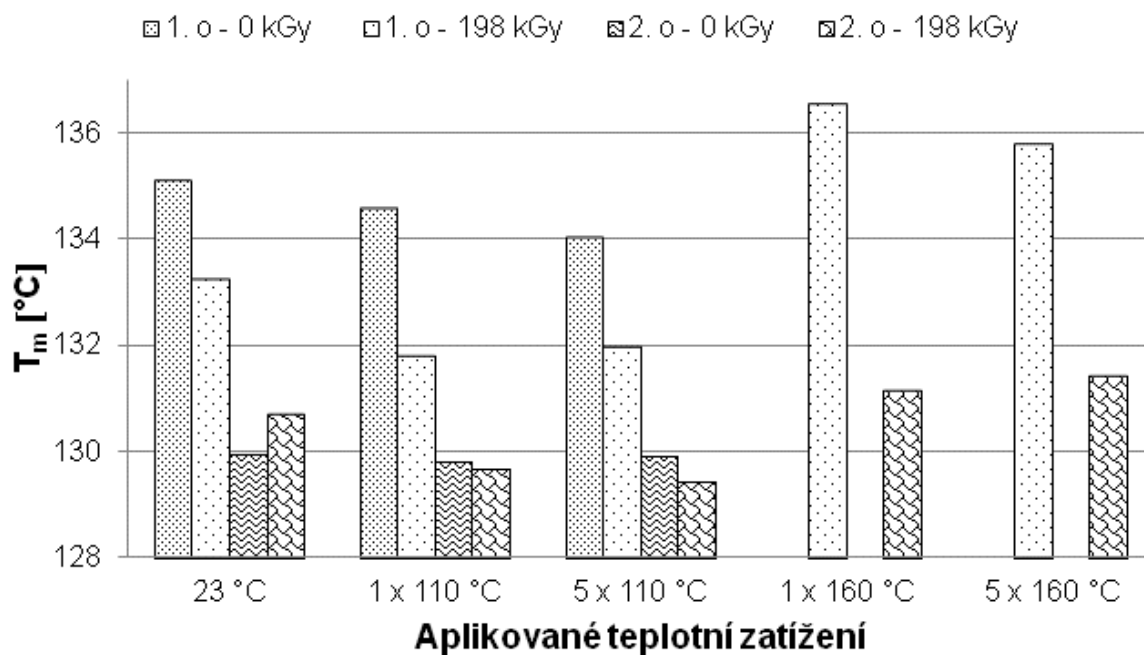
Na Obr. 4. 53 je vyobrazeno vyhodnocení teploty tání z DSC na teplotním zatížení. Teplota tání mírně klesá u zkušebních těles po teplotním zatížení při 110 °C. Nicméně po teplotním zatížení při 160 °C dochází k nárůstu teploty tání o 3 % u zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy vůči teplotně nezatíženému zkušebnímu tělesu stejné dávky. Po odstranění teplotní historie jsou pozorovatelné jen minimální změny.

Na Obr. 4. 54 můžeme sledovat vyhodnocení teploty krystalizace z DSC v závislosti na teplotním zatížení. Změna teploty krystalizace vlivem teplotního zatížení nebyla zpozorována. Nicméně teplota krystalizace klesá s dávkou záření, rozdíl mezi neozářeným a maximálně ozářeným zkušebním tělesem činí 6 °C.

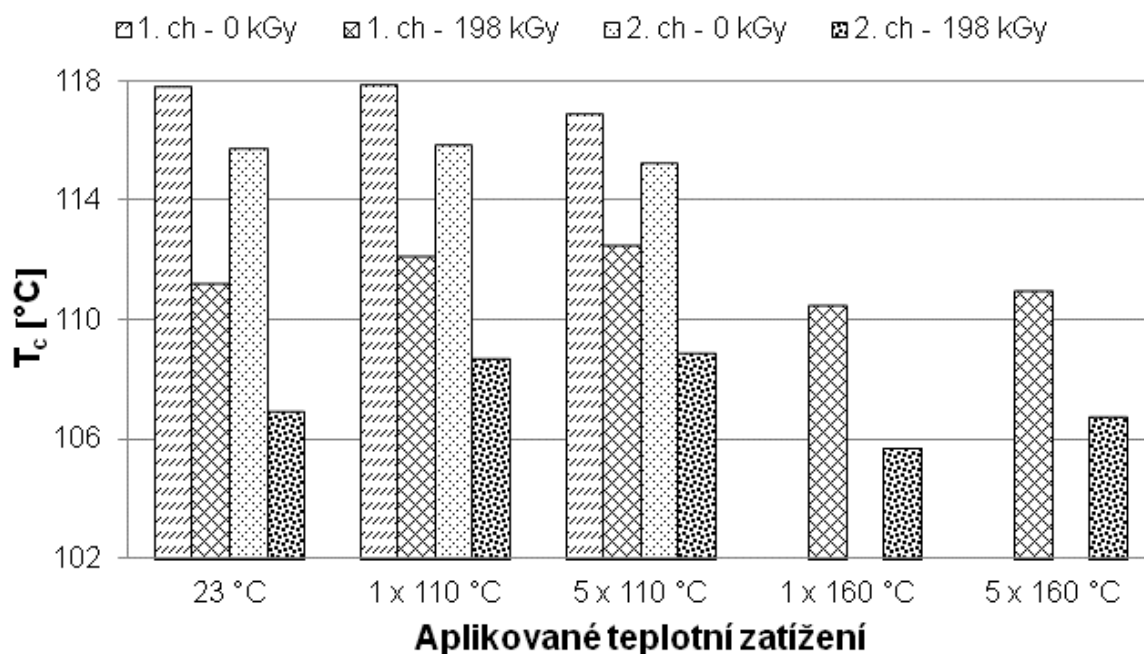
4.3.5 Širokouhlá rentgenová difrakce (WAXS)

WAXS hodnotí morfologii krystalu a stupeň krystalinity. V této studii byla použita jako doplňující metoda DSC, aby potvrdila, zda trend získaných výsledků je srovnatelný s DSC, která hodnotí změny v celém objemu navážky, zatímco metoda WAXS byla měřena v módu odrazu z povrchové vrstvy.

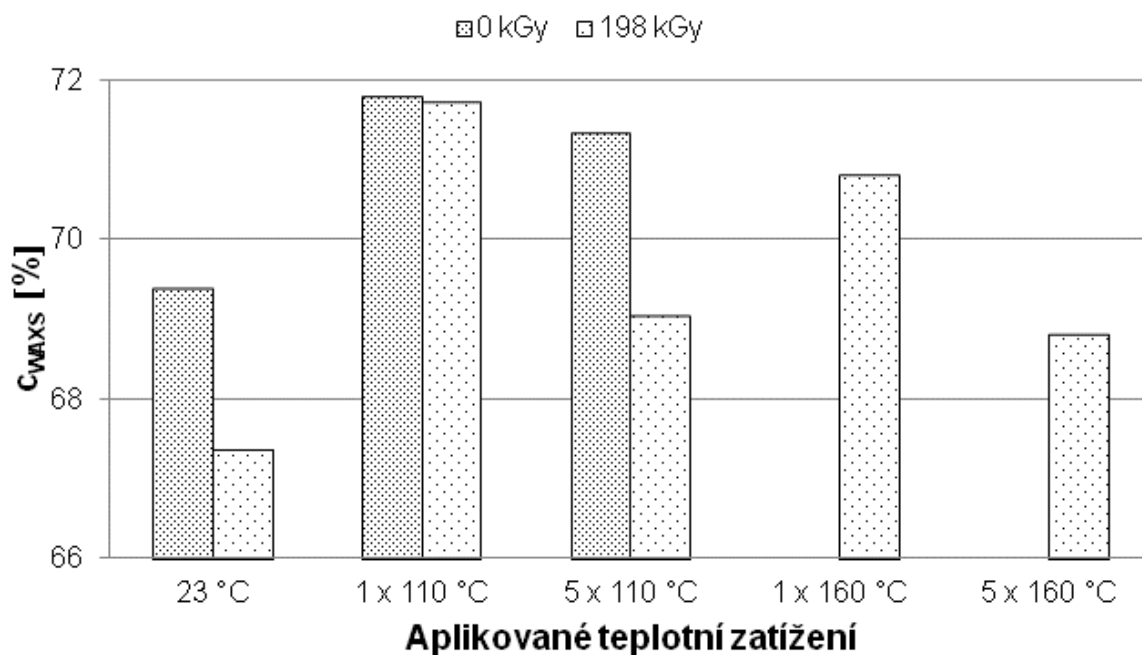
Na Obr. 4. 55 je zobrazeno vyhodnocení krystalinity z WAXS v závislosti na teplotním zatížení. Z vyhodnocení je vidět, že trend se převážně shoduje s měřením krystalinity z DSC, nicméně změny získané z WAXS jsou poměrně malé, což brání přesnému určení, k jakým změnám přesně ve struktuře došlo.



Obr. 4. 53: Teplota tání vyhodnocená z DSC – PE-HD



Obr. 4. 54: Teplota krystalizace vyhodnocená z DSC – PE-HD

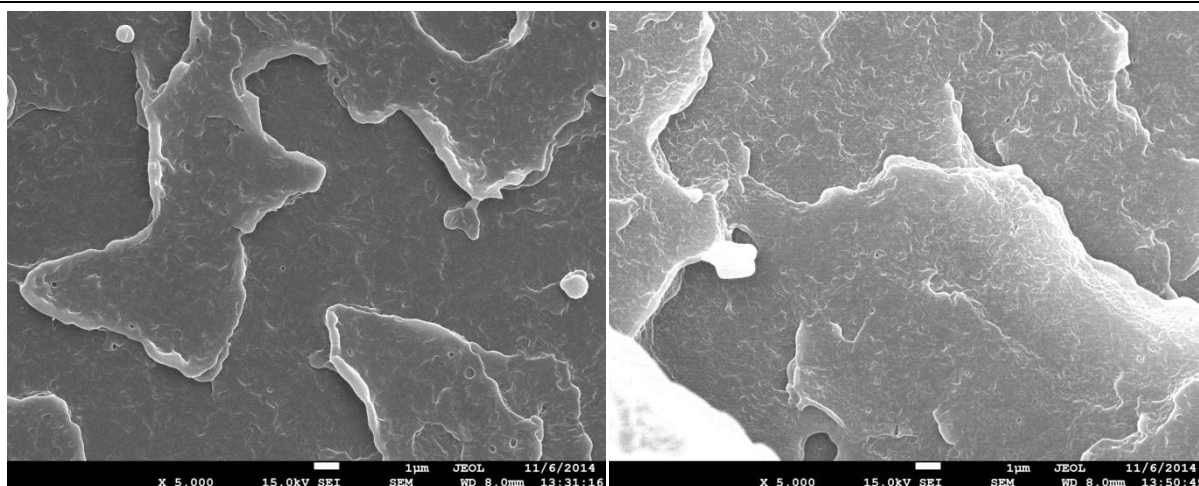


Obr. 4. 55: Krystalinita vyhodnocená z WAXS – PE-HD

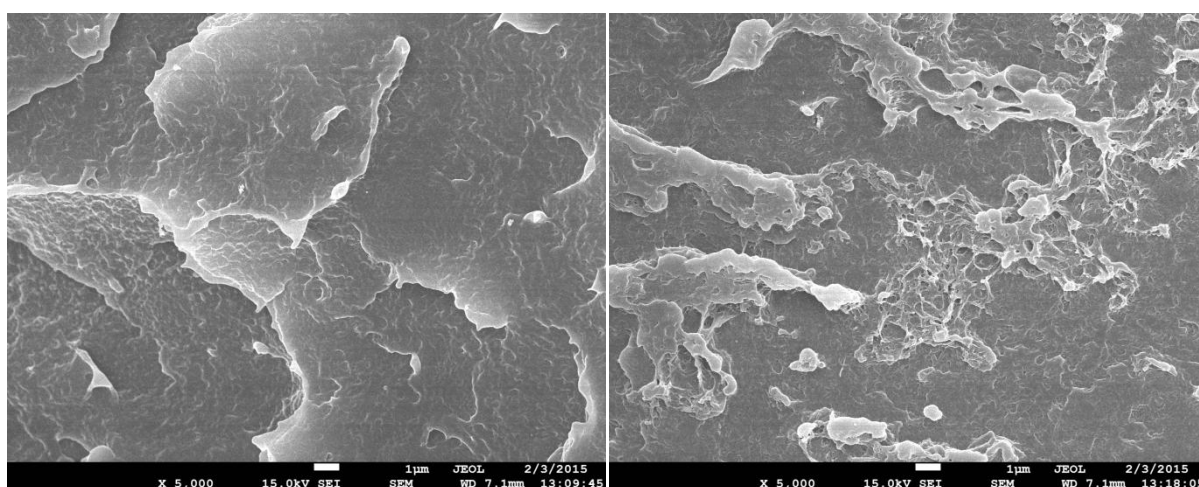
4.3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Struktura zkušebních těles nemodifikovaných a modifikovaných radiačním sítováním dávkou záření 198 kGy před a po teplotním zatížení byla zkoumána SEM na lomových plochách, které byly pozlaceny v argonové atmosféře. Obrázky byly zaznamenány s 5000 násobným zvětšením u všech měřených zkušebních těles.

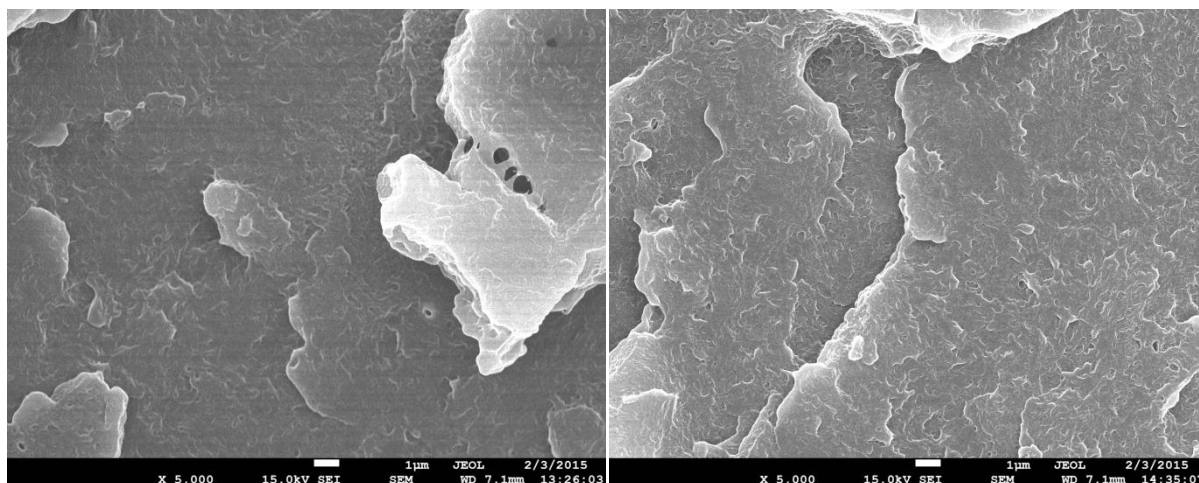
Na Obr. 4. 56 můžeme vidět strukturu teplotně nezatížených zkušebních těles, vlevo je zobrazena struktura nemodifikovaného zkušebního tělesa a vpravo struktura modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy. Z obrázků můžeme vidět určitý rozdíl v struktuře mezi neozářeným a ozářeným zkušebním tělesem, ale není tak patrný jako u PE-LD. Na Obr. 4. 57, Obr. 4. 58 a Obr. 4. 59 je zobrazena struktura zkušebních těles po teplotním zatížení. S rostoucím teplotním zatížením se struktura mění, ale změny jsou minimální, stejně jako u rázové houževnatosti v tahu. U zkušebního tělesa ozářeného dávkou 198 kGy po pětinasobném teplotním zatížení jsou vidět pouze mikroskopické trhliny, přičemž u ostatních měřených těles jsou vidět větší a hlubší trhliny.



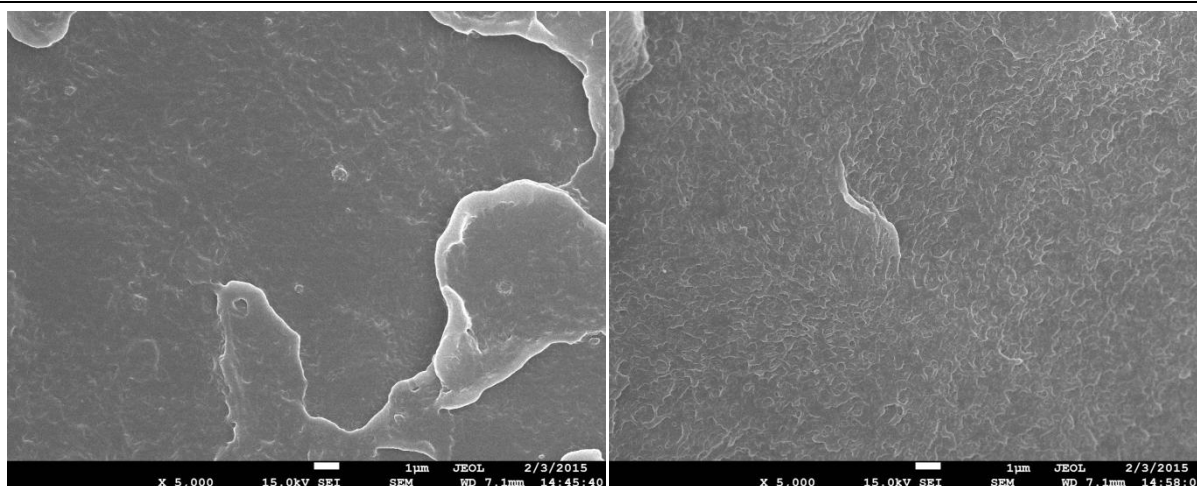
Obr. 4. 56: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy (vpravo)



Obr. 4. 57: SEM 5000 x – lomová plocha nemodifikovaného (vlevo) a modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy (vpravo) po teplotním zatížení při 110 °C



Obr. 4. 58: SEM 5000 x – lomová plocha neozářeného (vlevo) a ozářeného PE-HD dávkou 198 kGy (vpravo) po pětinasobném teplotním zatížení při 110 °C



Obr. 4. 59: SEM 5000 x – lomová plocha ozářeného PE-HD dávkou 198 kGy po ohřevu při 160 °C (vlevo) a po pětinasobném ohřevu při 160 °C (vpravo)

4.4 Diskuze výsledků

Polyetyleny jsou běžně využívané materiály, levné a snadno zpracovatelné běžně používanými technologiemi. V neposlední řadě se i snadno modifikují radičním síťováním, kdy polyetylen síťuje volnoradikálovým mechanismem vlivem ionizačního záření bez nutnosti použití síťovacího činidla. Proto byli pro studium vlivu radičního síťování na teplotní odolnost vybráni dva hlavní zástupci PE-LD a PE-HD z řad polyolefinů. Jsou zejména požíváni k výrobě izolací kabelů a trubek pro podlahové vytápění. Obě tyto aplikace jsou spojeny s teplotním namáháním. Kim a kolektiv se ve svých člancích z roku 2006 [106] a 2007 [107] podrobně zabývají testováním izolací vysokonapěťových kabelů ze síťovaného PE-LD. Dále Gulmine a kolektiv popisují změny struktury, které probíhají vlivem umělého stárnutí PE-LD a PE-HD [108] [109] [110] [111]. Nicméně stejně důležité jako zkoumání degradačních procesů je zjištění mechanických či termomechanických vlastností, které jsou úzce spjaty se strukturou materiálu. V této oblasti je stále ještě mnoho nezodpovězených otázek, na které se snaží najít tato práce odpověď. Rovněž studium stavů, kdy teplota prostředí přesáhne kritickou hodnotu, je málo prozkoumanou oblastí a zjištění jaký je rozsah změn vlastností po teplotním namáhání, je pro jejich použití zásadní.

Je všeobecně známé, že s rostoucí dávkou záření roste obsah gelu radičně síťovaných materiálů, nicméně vlivem působení ionizačního záření probíhají procesy degradace a síťování polymerního řetězce současně. Stav materiálu a jeho vlastnosti závisí na tom, jak významně se na nich podílí síťování a degradace. Pro každou aplikaci proto může být vhodná jiná dávka záření. Prudký nárůst obsahu gelu (51 %) nastává u obou testovaných materiálů (PE-LD a PE-HD) při dávce záření 99 kGy, s rostoucí dávkou záření roste obsah gelu pozvolna k hodnotě 67 % (PE-LD) a 69 % (PE-HD) u maximální použité dávky záření 198 kGy. Gheysari a Behjat se ve své studii z roku 2001 [49] zabývají vlivem β (elektronového) záření různé energie a dávky na změnu struktury

PE-LD a PE-HD. Zjistili, že s rostoucí dávkou záření nad 200 kGy obsah gelu stále pozvolna roste až k hodnotě 80 % u použité dávky 250 kGy. Nicméně gelová zkouška nepopisuje charakter ani hustotu sítě, proto zkušební tělesa ozářená dávkami 99, 132, 165 a 198 kGy byla podrobena zkoušce botnání. Botnání PE-LD probíhalo při teplotě 100 °C v xylenu a po 4 hodinách bylo dosaženo maximální saturace. U zkušební tělesa ozářeného dávkou 99 kGy došlo k nabotnání o 1814 %, zatímco u dávky záření 198 kGy pouze o 635 %. PE-HD botnal při teplotě 120 °C v xylenu a rovněž došlo k maximálnímu nasycení po 4 hodinách. Zkušební těleso s dávkou záření 99 kGy nabotnalo o 1498 % a těleso ozářené dávkou 198 kGy pouze o 339 %. Jak je patrné z výsledků, PE-HD má vyšší odolnost vůči botnání než PE-LD, hlavně při vyšších dávkách záření. Botnání není sice testem hustoty sítě, lze z něj však velmi dobře usuzovat na trendy. Výsledky měření potvrzují, že ozařování pravděpodobně hustotu sítě pozitivně ovlivňuje.

Pozitivní vliv radiačního síťování potvrzuje i TMA, která popisuje průnik měřicí sondy (o přítlaku 160 mN) do zahřívajícího materiálu. Výsledky TMA korelují s gelovou zkouškou, a proto se zkušební tělesa radiačně nezesíťovaná rozpustila a ze záznamu TMA je patrné, že zkušební sonda při teplotě tání PE-LD (115 °C) a PE-HD (135 °C) pronikla skrz celou tloušťku tělesa. Ze záznamu DSC byly odečteny obdobné hodnoty teploty tání jako byly zjištěny u TMA. Dále lze pozorovat zvyšující se teplotní odolnost obou materiálů s rostoucí dávkou záření, což můžeme vidět i na Obr. 4. 3 a Obr. 4. 4. Průnik měřicí sondy při teplotě 250 °C byl zaznamenán TMA pro dávku záření 198 kGy u PE-LD 20 % a u PE-HD 10 %. Na stejném principu jako penetrační mód TMA pracuje i zkouška měknutí dle Vicata, nicméně výsledkem této zkoušky je pouze jedna teplota, ve které hrot o průřezu 1 mm² dosáhne průniku 1 mm, hrot byl zatížen 10 N. Výsledky ukázaly mírné zvýšení teploty měknutí dle Vicata s rostoucí dávkou záření, kdy u neozářeného PE-LD byla naměřena hodnota 89,2 °C a u ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy 93,1 °C. Změna teploty měknutí dle Vicata u PE-HD nebyla zaznamenána. Jak u neozářeného, tak u ozářených zkušebních těles PE-HD byla naměřena hodnota 125 °C. Z výsledků můžeme usuzovat, že zkouška měknutí dle Vicata se neukázala jako dostatečně citlivá pro určení změn, ke kterým došlo vlivem radiačního síťování. Zkouška zjištění teploty měknutí dle Vicata je ovšem poměrně rozšířenou metodou hlavně v průmyslu, kdy s touto hodnotou se setkáváme v materiálových listech, viz příloha PI a příloha PII. Další metodou hojně využívanou v průmyslu je tzv. „Hot Set Test“, kterou využili ve svém článku z roku 2006 Khonakdar a kolektiv [41]. Podstatou zkoušky je měření poměrného prodloužení při teplotě 200 °C po dobu 15 minut, přičemž zkušební tělesa byla zatížena počátečním napětím 20 MPa. Khonakdar a kolektiv [41] uvedli, že u zkušebních těles PE-LD i PE-HD s dávkou záření nižší než 200 kGy došlo k porušení materiálu, nicméně u dávky záření 200 kGy bylo zaznamenáno poměrné prodloužení 162,6 % (PE-LD) a 176,7 % (PE-HD). Ve své práci jsem

tuto metodu nahradil krípvým chováním za zvýšené teploty. Z výsledků vyplývá, že s rostoucí dávkou záření klesá poměrné prodloužení při krípu v tahu a tím pádem roste krípvý modul. Vliv síťované struktury lze nejlépe pozorovat při delší časové expozici a vyšších teplotách, kde hustota sítě hraje stěžejní roli. Materiál PE-LD byl testován při dvou teplotách, 80 °C (počáteční napětí 1,33 MPa) a 90 °C (počáteční napětí 1,95 MPa). Stejně tak i PE-HD byl testován při dvou teplotách, 80 °C (počáteční napětí 5,29 MPa) a 110 °C (počáteční napětí 3,55 MPa). Neozářený PE-LD a PE-HD při teplotě měření 80 °C dosáhl po půl hodině poměrného prodloužení 13,1 % a 10,7 %; u PE-LD a PE-HD ozářeného dávkou 198 kGy byl zaznamenán pokles o 3,3 % a 2,9 %. Nicméně, po 20 hodinách poměrné prodloužení u neozářeného PE-LD a PE-HD vzrostlo na hodnotu 22,4 % a 17,3 %; u ozářeného tělesa dávkou 198 kGy tato hodnota klesla o 5,7 % a 6,1 % vůči neozářenému PE-LD a PE-HD. Poměrné prodloužení měřené při teplotě 90 °C, které bylo odečteno po půl hodině, je u neozářeného PE-LD 48,9 %; u ozářeného PE-LD s dávkou záření 198 kGy je tato hodnota nižší o 24,2 % vůči neozářenému PE-LD. Je pozorovatelný značný vliv sítě, kdy teplota okolí se zvýší o 10 °C, ale poměrné prodloužení klesne o polovinu u ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy vůči neozářenému materiálu. Rovněž můžeme pozorovat významný pokles poměrného prodloužení, měřené při teplotě 110 °C, který byl odečten po půl hodině mezi neozářeným PE-HD (37,6 %) a ozářeným PE-HD dávkou záření 198 kGy, kdy tento pokles činil 24,7 %. Skutečnost, že s rostoucí dávkou záření klesá poměrné prodloužení při krípu v tahu potvrdili i v článku Khonakdar a kolektiv [40], kteří použili ve své studii vyšší dávky záření 100, 200, 250 a 300 kGy.

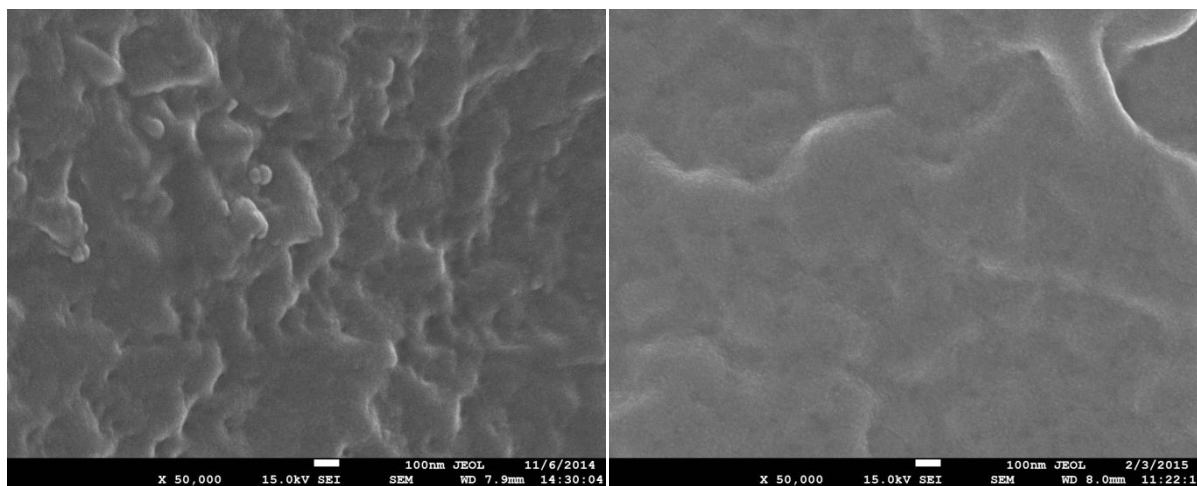
S rostoucí dávkou záření stoupají i náklady, které se musí objevit v konečné ceně výrobku, proto je potřeba optimalizovat dávku záření, aby byla splněna podmínka co nejlepších vlastností při nejnižších možných nákladech. Optimální dávka záření doporučená společností BGS GmbH & Co. KG je u PE-LD a PE-HD 132 kGy. Nicméně mechanické vlastnosti PE-LD a PE-HD v závislosti na rostoucí dávce záření se výrazně nemění za pokojové teploty. Stěžejní roli hraje hustota sítě při zvýšených či vysokých provozních teplotách, jak již bylo zmíněno při měření krípvého chování. Avšak se zvyšující se síťovou hustotou [41] klesá poměrné prodloužení polyetylenů, což potvrdili Sabet a kolektiv ve své publikaci z roku 2012 [65]. Toto zjištění bylo potvrzeno u PE-HD, kdy poměrné prodloužení kleslo ze 187 % u neozářeného PE-HD na 153 % u ozářeného PE-HD dávkou 198 kGy. Oproti tomu u PE-LD byl zaznamenán nárůst o 12 % mezi neozářeným a ozářeným zkušebním tělesem dávkou 198 kGy.

Mechanické vlastnosti byly měřeny v celé škále dávek záření od neozářeného PE-LD a PE-HD až po maximální dávku záření 198 kGy s nárůstem po 33 kGy. Testované materiály byly teplotně namáhány po dobu jedné hodiny při teplotě pod a nad teplotou tání nemodifikovaných materiálů, měření a vyhodnocování mechanických vlastností probíhalo za pokojové teploty po jednom a pěti cyklech

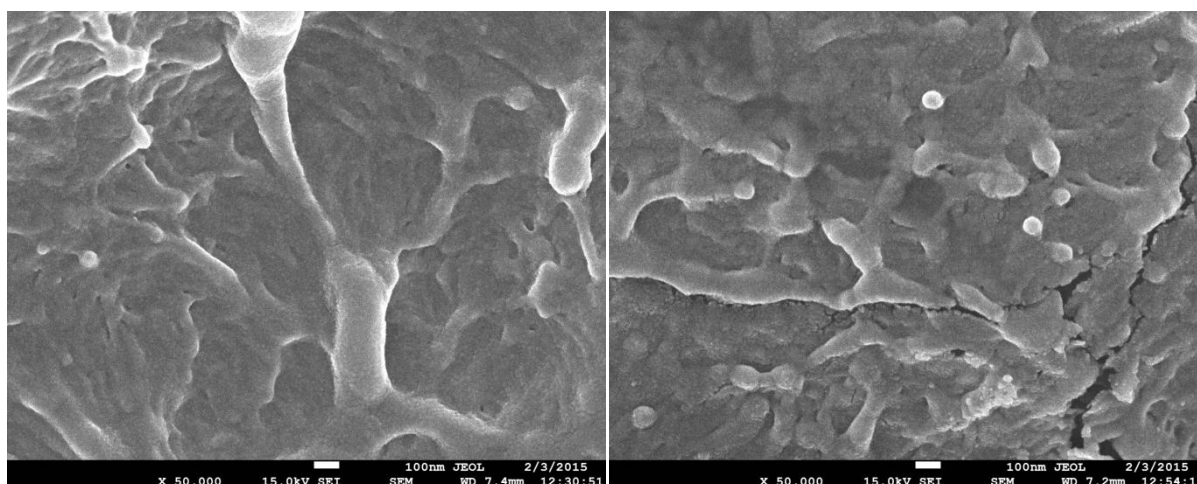
ohřevu. Tahové chování PE-LD se příliš nemění po prvním ani pátém ohřevu při 90 °C, nicméně již po prvním ohřevu při 140 °C vzrostl modul pružnosti, napětí na mezi kluzu i pevnosti a poměrné prodloužení dokonce vzrostlo více jak dvojnásobně vůči teplotně nezatíženým tělesům. To může být způsobeno relaxací napětí, popř. vznikem jemnější krystalické struktury, která má lepší mechanické vlastnosti. Naopak modul pružnosti a napětí na mezi pevnosti PE-HD klesá již po prvním ohřátí při teplotě 110 °C, po pátém ohřevu při stejné teplotě je zaznamenán další pokles. Po prvním ohřevu při 160 °C došlo k poklesu modulu pružnosti z 1382 MPa (teplotně nezatížený PE-HD ozářený dávkou 198 kGy) na 904 MPa a k poklesu napětí na mezi pevnosti z 28,6 MPa (teplotně nezatížený PE-HD ozářený dávkou 198 kGy) na 25,5 MPa. Nicméně poměrné prodloužení PE-HD se chová obdobně jako u PE-LD, kdy po teplotním zatížení při 110 °C se výrazně nemění a po teplotním zatížení 160 °C vzroste hodnota dvakrát vůči původnímu poměrnému prodloužení před teplotním zatížením. Rázová houževnatost v tahu PE-LD se prakticky nemění po prvním ani pátém cyklu ohřevu při 90 °C, nicméně stejně jako u tahových vlastností se i rázová houževnatost v tahu radikálně zvýší po prvním ohřevu při 140 °C (z hodnoty 685 kJ/m² u teplotně nezatíženého tělesa ozářeného dávkou 198 kGy na 1100 kJ/m²) a po pátém ohřevu při stejné teplotě opět radikálně klesne na hodnotu 595 kJ/m². Oproti tomu rázová houževnatost v tahu PE-HD nevykazuje výrazné změny v závislosti na teplotním zatížení. Strmý nárůst či pokles mechanických vlastností po teplotním zatížení při teplotě nad teplotou tání PE-LD a PE-HD (140 a 160 °C) může být následkem již zesíťované struktury, která brání formování lamelární struktury, popř. dokonce mohou být ve struktuře mikrodefekty na hranici krystalů s amorfni fází, což rovněž může způsobit snížení teploty tání a krystalizace [65]. Pro bližší pochopení těchto změn byla využita WAXS, DSC a SEM.

WAXS nepotvrdila výraznou změnu krystalinity ani změnu tvaru krystalů, oproti tomu výsledky DSC potvrzují mírný pokles krystalinity, teploty tání a krystalizace s rostoucí dávkou záření, nicméně tyto změny jsou tak malé, že by se daly považovat za bezvýznamné u obou zkoumaných materiálů. Změna není jasně patrná ani u teplotně zatížených těles. Na Obr. 4. 60 jsou zobrazeny lomové plochy ozářeného zkušebního tělesa dávkou 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po prvním teplotním zatížení při 90 °C (vpravo) zaznamenané SEM s 50 000 násobným zvětšením. Obr. 4. 61 znázorňuje lomové plochy ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy po prvním (vlevo) a po pátém (vpravo) teplotním zatížení při 140 °C. Zde můžeme vidět známky degradace, které jsou zejména patrné po pátém cyklu při 140 °C, kde můžeme pozorovat trhliny. Oproti tomu teplotně nezatížený PE-LD neukazuje žádné známky poškození. Na Obr. 4. 62 můžeme vidět lomové plochy modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po pátém ohřevu při teplotě 110 °C (vpravo). Obr. 4. 63 znázorňuje lomové plochy modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy po prvním (vlevo) a pátém (vpravo) ohřevu při 160 °C. Po pátém ohřevu při 110 °C můžeme pozorovat mikrotrhliny, přičemž po prvním

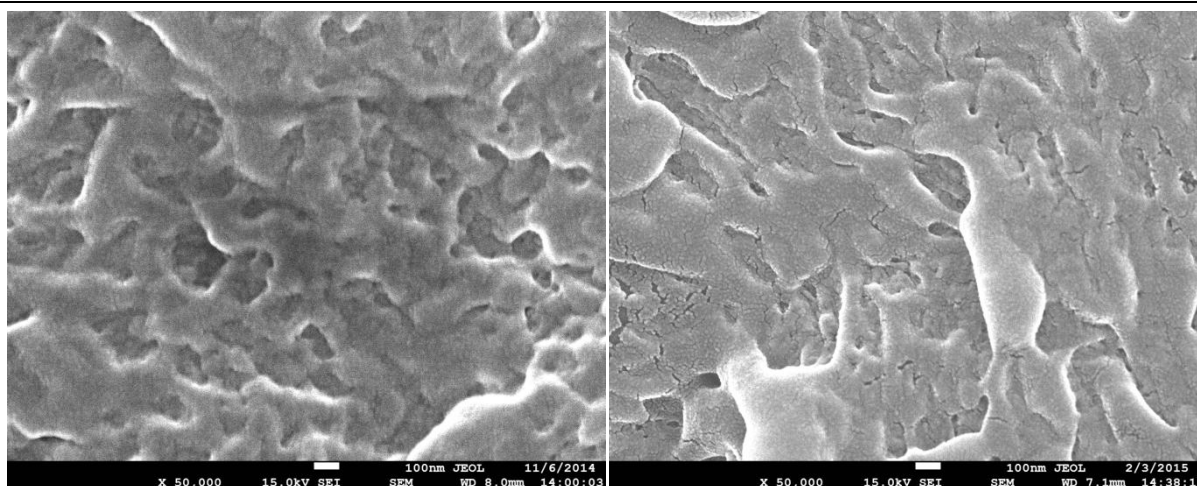
ohřevu při 160 °C lze vidět téměř hladký povrch, který se odlišuje od ostatních obrázků. Nicméně po pátém ohřevu při 160 °C je pozorováno výraznější poškození struktury než u teplotně nezatíženého PE-HD. WAXS a DSC zkoumá změny v krystalické struktuře, která se u zkoumaných polyetylenů příliš nemění, přičemž mechanické vlastnosti se hlavně po teplotním zatížení nad teplotou tání mění. Ovšem tyto zkoušky neříkají nic o zesíťované složce, která přenáší při zvýšených teplotách všechnu energii, zejména se tak stane při překročení teploty tání, kdy krystaly jsou ve formě taveniny uvězněny v prostorové síti, která může pouze degradovat. Z měření vyplývá, že po krátkodobém teplotním zatížení, kdy nedojde k deformaci materiálu vlivem mechanického poškození, jsou polyetyleny (PE-LD a PE-HD) po ochlazení na pracovní teplotu schopny vykonávat bezpečně svou funkci i nadále. Nicméně při dlouhodobém teplotním zatížení na vzduchu se zrychluje degradační proces – termooxidace, a to zejména povrchových vrstev, což se projeví vznikem karbonylových či hydroxylových skupin. Rovněž můžeme pozorovat snížení vlastností povrchové vrstvy, která byla zkoumána instrumentovanou zkouškou mikrotvrdosti.



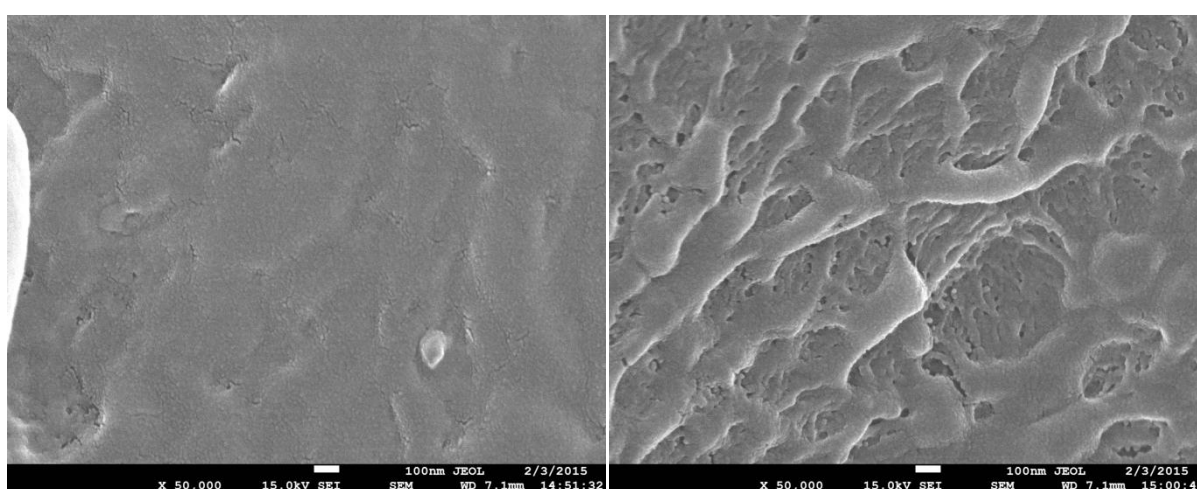
Obr. 4. 60: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po prvním ohřevu při 90 °C (vpravo)



Obr. 4. 61: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-LD dávkou záření 198 kGy po prvním ohřevu (vlevo) a po pátém ohřevu při 140 °C (vpravo)



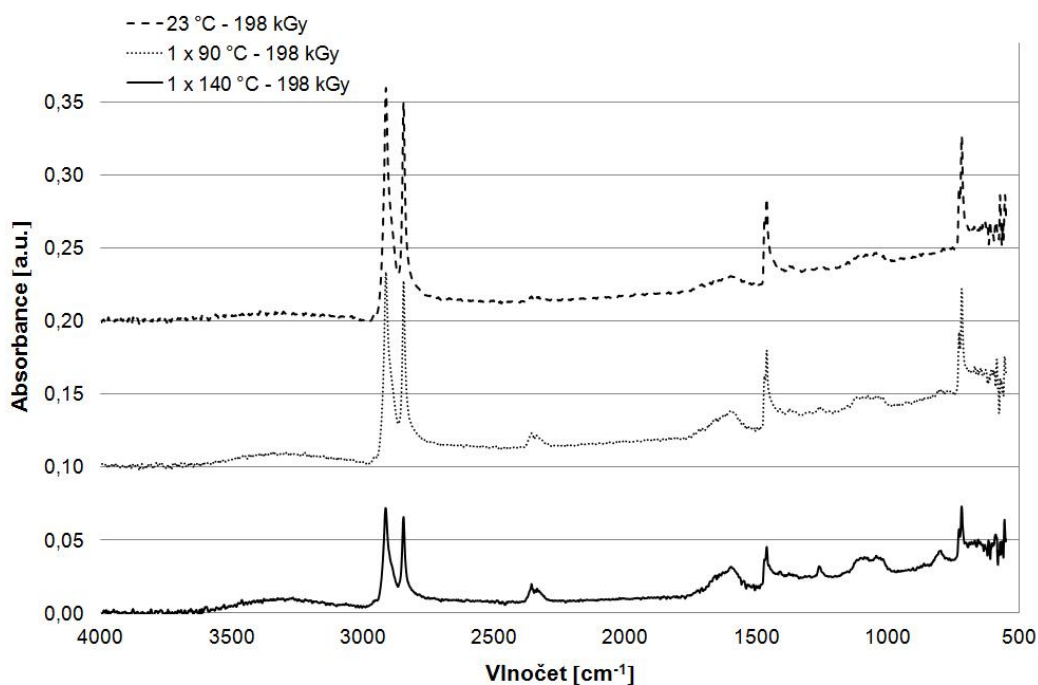
Obr. 4. 62: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy bez teplotního zatížení (vlevo) a po pátém ohřevu při 110 °C (vpravo)



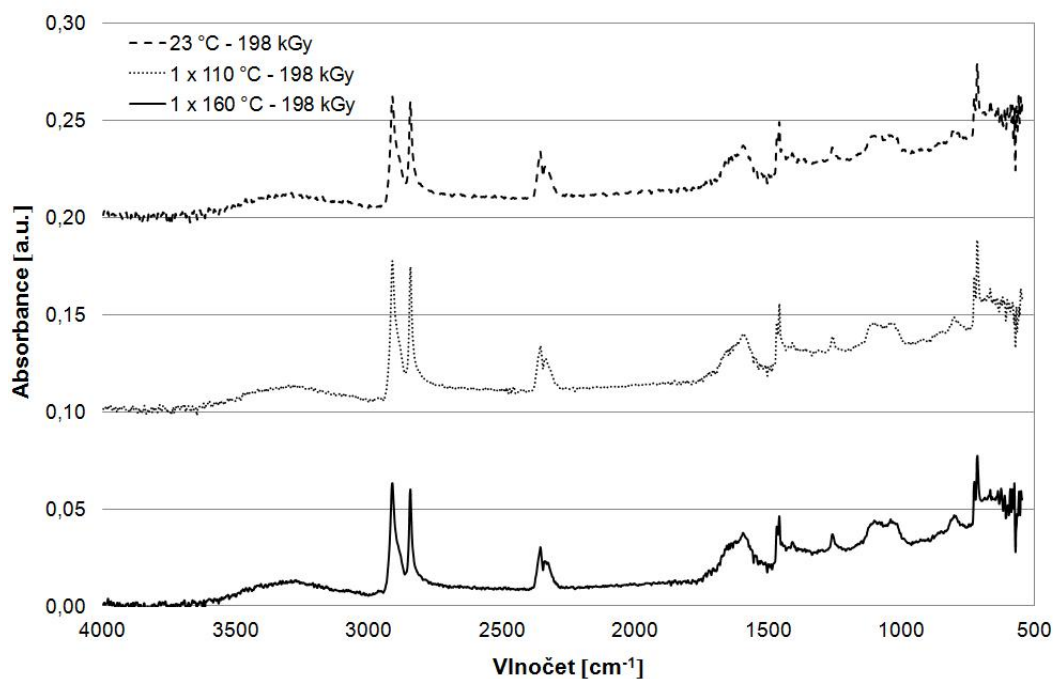
Obr. 4. 63: SEM 50 000 x – lomová plocha modifikovaného PE-HD dávkou záření 198 kGy po prvním ohřevu (vlevo) a po pátém ohřevu při 160 °C (vpravo)

U PE-LD bylo zjištěno snížení elastické deformační práce při vnikacím procesu ozářeného PE-LD dávkou 198 kGy z 11,0 μJ u teplotně nezatíženého tělesa na 7,6 μJ u pětinasobně teplotně zatíženého tělesa při 140 °C. A plastická deformační práce vnikacího procesu naopak vzrostla u stejných těles z 9,1 μJ na 16,8 μJ . Naopak u PE-HD modifikovaného dávkou záření 198 kGy elastická deformační práce vnikacího procesu mírně stoupla z hodnoty 3,1 μJ u teplotně nezatíženého tělesa na 3,3 μJ u tělesa po pátém ohřevu při 160 °C. Rovněž plastická deformační práce vnikacího procesu mírně vzrostla u stejných těles z 10,1 μJ na 11,1 μJ . Z výsledků je patrné, že PE-HD je více odolný materiál vůči termooxidaci než PE-LD, stejného zjištění jsou i Gulmine a kolektiv, kteří se v článku z roku 2003 zabývají touto problematikou [109]. Na Obr. 4. 64 je záznam FTIR radiačně síťovaného PE-LD dávkou 198 kGy bez teplotního zatížení a po prvním ohřevu při teplotě 90 a 140 °C. Vlivem teplotního zatížení dochází k poklesu C-H vazeb v oblasti 3000 – 2850 cm^{-1} a růstu C-C vazeb v oblasti 1600 – 1585 cm^{-1} , rovněž se zvýšilo množství hydroxylových skupin

(O-H) v oblasti $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Nárůst karbonylových a hydroxylových skupin signalizuje proběhlý termooxidační proces PE-LD po tepelném zatížení při 90 a 140 °C. Obr. 4. 65 zobrazuje FTIR radiačně síťovaného PE-HD dávkou 198 kGy bez teplotního zatížení a po prvním ohřevu při teplotě 110 a 160 °C. U PE-HD nebyly zpozorovány výrazné změny mezi měřenými zkušebními tělesy, což potvrdila i zkouška mikrotvrdosti.



Obr. 4. 64: FTIR – PE-LD



Obr. 4. 65: FTIR – PE-HD

5 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Hlavním přínosem pro vědu je možnost využití naměřených dat a získaných poznatků k hlubšímu popisu chování polyetylenů modifikovaných ionizačním zářením. Práce může rovněž sloužit jako podklad pro studium teplotní odolnosti ostatních polymerních materiálů, nejenom radiačně síťovaných pomocí β (elektronového) záření, ale i vysoce plněných či modifikovaných chemicky pomocí peroxidu nebo silanu. Práce může být využita jako studijní materiál pro studenty, kteří se chtějí dozvědět nové poznatky o síťovaných polyetylenech nebo si chtějí osvojit techniku modifikace termoplastů, jakožto materiálů vhodných pro speciální účely. Z akademického hlediska by práce mohla zaujmout zejména jako zdroj pro tvorbu nových publikací.

Stejně důležitým shledávám přínos práce i pro praxi, zejména z pohledu firem zabývajících se samotnou výrobou materiálů či ionizačním ozařováním hotových výrobků, kdy práce může sloužit jako významný zdroj informací pro vývoj nových materiálů nebo rychlejší určení vhodných dávek záření pro koncové aplikace. Detailnější pochopení vlastností radiačně síťovaných termoplastů může rozšířit aplikační použití do oblastí, ve kterých se zatím nevyužívají jak už z hlediska nejistoty, zda materiál mechanicky či tepelně vydrží, tak z hlediska finančního, kdy zavedení nové technologie je velmi nákladnou záležitostí. Na druhou stranu návratnost těchto systémů je poměrně dobrá, ovšem záleží na využitelnosti výrobní linky.

V neposlední řadě detailní poznání radiačně síťovaných materiálů může zlevnit konečný výrobek nahrazením vysoce výkonného materiálu právě za materiál modifikovaný radiačním síťováním, který může v některých směrech dosahovat podobných vlastností jako původní materiál. Radiační síťování probíhá až po zpracovatelském procesu, což je výhodou, protože nedochází ke změně výrobního procesu, což u nového materiálu s lepšími vlastnostmi zaručeno není. Požadovaných vlastností dosáhneme následně působením ionizačního záření.

6 ZÁVĚR

Z naměřených dat je patrné, že radiační síťování má významný vliv na mechanické a termomechanické chování polymerů. Vlivem ozáření polymery mohou převážně síťovat nebo degradovat, což se projevuje zlepšenými nebo zhoršenými vlastnostmi. Tyto dva děje probíhají současně, proto je velice důležité zvolit optimální dávku záření, aby bylo dosaženo pokud možno co nejlepších vlastností pro danou aplikaci. Dalším důležitým faktorem je cena, která je ovlivněna velikostí dávky záření. Pro studium vlivu záření na vlastnosti polymerů byl vybrán pro ozařování nízko (DOW LDPE 780 E) a vysoko (DOW HDPE 25055 E) hustotní polyetylen, který byl ozářen dle možností ozařovacího ústrojí dávkami 33, 66, 99, 132, 165 a 198 kGy.

Z termomechanické analýzy je vidět značný nárůst teplotní odolnosti s rostoucí dávkou záření. Bylo potvrzeno, že u nemodifikovaného polyetyleny došlo k průniku měřicí sondy při teplotě tání, nicméně u nejvyšší použité dávky záření 198 kGy došlo k průniku sondy pouze do hloubky 20 % u PE-LD a 10 % u PE-HD při dosažené teplotě 250 °C. Na základě této analýzy byly studovány změny mechanických vlastností u zkušebních těles vystavených teplotám pod a nad teplotou tání PE-LD a PE-HD po jednom a pěti cyklech ohřevu po dobu jedné hodiny s následným ochlazením na pokojovou teplotu, při které probíhalo i testování.

Z výsledků tahové zkoušky je patrné, že s rostoucí dávkou záření dochází pouze k minimálním změnám; ani po aplikování teplotního zatížení nedochází ke zhoršení sledovaných vlastností polyetyleny, jak by se dalo očekávat, ale dochází ke zlepšení pevnosti v tahu hlavně po teplotním zatížení při teplotě nad teplotou tání původního, tj. neozářeného PE-LD. Na druhou stranu byl zaznamenán pokles modulu pružnosti PE-HD v závislosti na teplotním zatížení. Rázová houževnatost v tahu roste s dávkou záření, přičemž vliv teplotního zatížení je minimální. Takovéto chování může být způsobeno rostoucí síťovou hustotou vlivem zvyšující se dávky záření. Zkouška botnání kvalitativně potvrdila vzrůstající trend síťové hustoty vlivem dávky záření, což bylo rovněž potvrzeno gelovou zkouškou, kdy při dávce záření 99 kGy rapidně narostl obsah gelu na hodnotu 51 % a se zvyšující se dávkou pozvolna stoupal k hodnotě cca 67 % (198 kGy). Pozvolný růst obsahu gelu může být přisouzen omezení pohybu radikálů v úzké síti, která zpomaluje rychlost síťování při vyšších dávkách záření [50]. Vliv hustoty sítě je rovněž patrný z krípkové zkoušky, která ukazuje pokles poměrného prodloužení s rostoucí dávkou záření, přičemž se zvyšující teplotou měření roste významnost hustoty sítě.

Z krátkodobého hlediska zesíťovaný polyetylen může odolávat teplotě až 230 °C, což dokazuje zkouška tvarové stálosti za tepla, kdy nemodifikovaný polyetylen se úplně roztavil, oproti tomu modifikovaný polyetylen dávkou 198 kGy si zachoval své původní rozměry, došlo pouze k mírnému smrštění, které je viditelné zejména na délce zkušebního tělesa. Z dlouhodobého hlediska je doporučena maximální

teplota polyetylenu do 80 °C [71], nicméně především závisí na koncové aplikaci výrobku, jakým způsobem bude tento výrobek namáhán. Polymerní materiály krom toho, že mají poměrně nízkou teplotní odolnost, mají ještě další špatnou vlastnost – tok za studena. Radiační síťování polyetylenu zlepšuje jak teplotní odolnost, tak krípkové chování zejména za zvýšených teplot. Určení maximální teploty, při které by tento materiál mohl bezpečně pracovat, záleží na koncové aplikaci.

Práce potvrdila, že z pohledu teplotní odolnosti je vhodná nejvyšší použitá dávka záření 198 kGy. Z výsledků provedené studie však vyplývá, že zlepšení vlastností mezi dávkou 99 a 198 kGy je pouze minimální. Stanovení skutečné dávky záření je taky otázkou ekonomickou, která je v průmyslové praxi velmi důležitá. Tato práce může sloužit jako užitečný zdroj pro vývoj nových dílů z polymerních materiálů, stejně jako k určení vhodné dávky záření. Aby polymerní výrobky pracovaly stabilně po celou dobu jejich životnosti, je potřeba speciálních testů při skutečných podmínkách, ve kterých budou úspěšně vykonávat svou funkci.

V neposlední řadě byly studovány vlastnosti povrchové vrstvy, abychom zjistili vliv termooxidace na mikromechanické vlastnosti. FTIR dokázala, že PE-HD je více stabilní vůči termooxidaci než PE-LD, což potvrdila i instrumentovaná zkouška mikrotvrdosti. Byl zaznamenán významný pokles elastické práce vnikacího procesu a výrazný nárůst plastické práce vnikacího procesu u teplotně zatíženého PE-LD při 140 °C. U teplotně zatíženého PE-HD při 160 °C naopak nedošlo k výraznému nárůstu hydroxylových ani karbonylových skupin, rovněž jako práce vnikacího procesu se příliš neměnily před a po teplotním zatížení.

Předložená práce potvrzuje významný vliv radiačního síťování jak na mechanické, tak zejména na termomechanické chování PE-LD a PE-HD, které bylo potvrzeno TMA, teplotou měknutí dle Vicata, krípkovým chováním a v neposlední řadě tvarovou stálostí za tepla. Všechny tyto zkoušky ukazují, že ideální dávka záření by měla být v rozmezí 99 a 198 kGy. Určení optimální dávky je však závislé na více faktorech, které ovlivňují jak funkci, tak hlavně konkurenceschopnost výrobku. Méně teplotně namáhané výrobky z polyetylenu mohou být ozařovány dávkou 99 kGy, aniž by došlo k porušení materiálu vlivem mechanického poškození. Tím dojde ke snížení nákladů, protože není potřeba tento výrobek ozařovat dávkou 132 kGy, kterou doporučuje společnost BGS GmbH & Co. KG. V jiných případech je vhodnější využít vyšší dávku záření a vyhnout se případnému poškození výrobku zejména vlivem teplotního namáhání. Za nejdůležitější zjištění vyplývající z provedené studie je považováno, že po teplotním zatížení nad teplotou tání nemodifikovaného polyetylenu a následném ochlazení na původní pracovní teplotu (23 °C), nedochází ke zhoršení mechanických vlastností. Z toho vyplývá, že tento materiál může i nadále vykonávat svou funkci i po extrémně vysokém teplotním zatížení (vysoko nad jeho původní teplotou tání, tj. teplotou tání neozářeného polymeru), ovšem jen pod podmínkou, že nedošlo ve fázi ohřevu k porušení materiálu vlivem mechanického namáhání.

LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT Praha, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [2] CAMPO, Alfredo E. *Industrial polymers*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2008. ISBN 978-3-446-41119-7.
- [3] TROITZSCH, Jürgen. *Plastics flammability handbook – principles, regulations, testing, and approval*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2004. ISBN 3-446-21308-2.
- [4] *PlasticsEurope – Association of Plastics Manufacturers* [online]. ©2014 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: www.plasticseurope.org
- [5] *BGS Beta-Gamma-Service* [online]. ©2014 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: www.bgs.eu
- [6] PEACOCK, Andrew J. *Handbook of polyethylene – structures, properties, and applications*. Basel: Marcel Dekker AG, 2000. ISBN 0-8247-9546-6.
- [7] Chemical engineers who changed the world. *Tce today* [online]. ©2011 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: <http://www.tcetoday.com/~media/Documents/TCE/Articles/2011/845/845cewctw.pdf>
- [8] DOMININGHAUS, Hans. *Plastics for Engineers – material, properties, applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 1993. ISBN 3-446-15723-9.
- [9] *PHS – Plastics Historical Society* [online]. ©2014 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: www.plastiquarian.com
- [10] HUANG, J. and G.L. REMPEL. Ziegler-Natta catalyst for olefin polymerization: mechanistic insights from metallocene systems. *Progress in Polymer Science*. 1995, vol. 20, iss. 3, pp. 459-526. ISSN 0079-6700.
- [11] SHAMIRI, Ahmad et al. The influence of Ziegler-Natta and Metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability. *Materials*. 2014, vol. 7, iss. 7, pp. 5069-5108. ISSN 1996-1944.
- [12] Centennial Giulio Natta. *Massachusetts Institute of Technology* [online]. ©2003 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: http://web.mit.edu/course/3/3.064/www/slides/natta_centennial.pdf
- [13] DEALY, John M. and Ronald G. LARSON. *Structure and rheology of molten polymers – from structure to flow behavior and back again*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006. ISBN 978-3-446-21771-3.
- [14] PÖTSCH, Gerd and Walter MICHAELI. *Injection molding – an introduction*. Munich: Carl Hanser Verlag, 1995. ISBN 3-446-17196-7.

- [15] OSSWALD, Tim A. et al. *International plastics handbook – the resource for plastics engineers*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006. ISBN 978-3-446-22905-1.
- [16] KUMAR, Anil and Rakesh K. GUPTA. *Fundamentals of polymer engineering*. Basel: Marcel Dekker AG, 2003. ISBN 0-8247-0867-9.
- [17] MIRABELLA, Francis M. and Ayush BAFNA. Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2002, vol. 40, iss. 15, pp. 1637-1643. ISSN 1099-0488.
- [18] *Cambridge Polymer Group* [online]. ©2014 [cit. 2014-12-29]. Dostupné z: www.campoly.com
- [19] NAVRATIL, Jan et al. Recycling of irradiated high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2015, vol. 106, pp. 68-72. ISSN 0969-806X.
- [20] NAVRÁTIL, Jan et al. *Vyztužující plnivo a polymerní směs toto plnivo obsahující*. PV 2014-479. UTB ve Zlíně. 2014-07-10.
- [21] RANOGAJEC, Franjo. Effect of solvent on radiation grafting and crosslinking of polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2007, vol. 76, pp. 1381-1384. ISSN 0969-806X.
- [22] MORSHEDIAN, J. and P.M. HOSEINPOUR. Polyethylene cross-linking by two-step silane method: A review. *Iranian Polymer Journal*. 2009, vol. 18, iss. 2, pp. 103-128. ISSN 1026-1265.
- [23] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [24] TAMBOLI, S.M. et al. Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004, vol. 11, iss. 6, pp. 853-864. ISSN 0971457X.
- [25] MAKUUCHI, Keizo and Song CHENG. *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-0-470-58769-0.
- [26] KHONAKDAR, H.A. et al. Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene. *European Polymer Journal*. 2003, vol. 39, iss. 8, pp. 1729-1734. ISSN 0014-3057.
- [27] KHONAKDAR, H.A. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer*. 2003, vol. 44, iss. 15, pp. 4301-4309. ISSN 0032-3861.

- [28] LAZÁR, M. et al. Role of minority structures and mechanism of peroxide crosslinking of polyethylene. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Chemistry*. 2004, vol. 42, iss. 3, pp. 675-688. ISSN 1099-0518.
- [29] AUBERT, M. et al. Azoalkanes: A novel class of additives for crosslinking and controlled degradation of polyolefins. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2007, vol. 292, iss. 6, pp. 707-714. ISSN 1439-2054.
- [30] SHAH, G.B. et al. Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, vol. 92, iss. 6, pp. 3796-3803. ISSN 1097-4628.
- [31] WEAVER, J.D. et al. Structural comparison of products from peroxide-initiated grafting of vinylsilane and silane-functionalized nitroxyl to hydrocarbon and polyolefin substrates. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2008, vol. 46, iss. 13, pp. 4542-4555. ISSN 1099-0518.
- [32] SCOTT, Henry George. *Crosslinking of a polyolefin with a silane*. US 3646155 A. 1972-02-29.
- [33] KRČMÁŘ, Petr. *Polyetylen roubovaný vinyl silanem* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2015-02-17]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymer. Vedoucí práce Ing. Miroslav Pastorek. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA_StagPortletsJSR-168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&adipidno=21943.
- [34] PASTOREK, Miroslav. *Crosslinking and ageing of ethylene-vinyl silane copolymers* [online]. Zlín, 2014 [cit. 2015-02-17]. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Centrum polymerních materiálů. Vedoucí práce doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&adipidno=37498.
- [35] SWARBRICK, Peter, Williem John Green and Charles Maillefer. *Manufacture of extruded products*. US 4117195 A. 1978-09-26.
- [36] WOLFF-FABRIS, Felipe. *Electron beam curing of composites*. Munich: Hanser Publications, c2011. ISBN 978-1-56990-473-2.
- [37] DROBNY, Jiri George. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Florida: CRC Press, c2010. ISBN 9781420094053.
- [38] CLOUGH, L. Roger and Shalaby W. SHALABY. *Irradiation of polymers: fundamentals and technological applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. ISBN 0-84-123377-2.

- [39] CLEGG, D. and A. COLLYER. *Irradiation effects on polymers*. London: Elsevier Applied Science, c1991. ISBN 1-85166-563-3.
- [40] DROBNY, Jiri George. *Ionizing radiation and polymers: principles, technology and applications*. Oxford: Elsevier/William Andrew, 2013. ISBN 978-1-4557-7881-2.
- [41] KHONAKDAR, H.A. et al. Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2006, vol. 75, iss. 1, pp. 78-86. ISSN 0969-806X.
- [42] REICHMANIS, Elsa, C. FRANK and James H. O'DONNELL. *Irradiation of polymeric materials: processes, mechanisms, and applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1993. ISBN 0-8412-2662-8.
- [43] HALLEY, P.J. and M.E. MACKAY. The gel and rheological behaviour of radiation-crosslinked linear low-density polyethylene. *Polymer*. 1994, vol. 35, iss. 10, pp. 2186-2191. ISSN 0032-3861.
- [44] ZIAIE, Farhood. et al. Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE. *Radiation Physics and Chemistry*. 2007, vol. 76, iss. 11-12, pp. 1684-1687. ISSN 0969-806X.
- [45] ZIAIE, Farhood. et al. Dose rate effect on LDPE cross-linking induced by electron beam irradiation. *Nukleonika*. 2005, vol. 50, iss. 3, pp. 125-127. ISSN 0029-5922.
- [46] CHARLESBY, A. *Atomic radiation and polymers*. New York: Pergamon Press, 1960. ISBN 978-1-4831-9776-0.
- [47] CHAPIRO, Adolphe. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. New York: John Wiley & Sons, 1962. ISBN 978-0470392850.
- [48] EHRENSTEIN, W. Gottfried. *Strahlenvernetzte Kunststoffe*. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, c2006. ISBN 3-935065-30-2.
- [49] GHEYSAARI, D. and A. BEHJAT. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *European Polymer Journal*. 2001, vol. 37, iss. 10, pp. 2011-2016. ISSN 0014-3057.
- [50] DADBİN, S. et al. Molecular Structure and Physical Properties of E-Beam Crosslinked Low-Density Polyethylene for Wire and Cable Insulation Applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, vol. 86, iss. 8, pp. 1959-1969. ISSN 1097-4628.

- [51] TOSELLI, Maurizio et al. Thermo-oxidative resistance of crosslinked polyethylene (XLPE) coated by hybrid coatings containing grapheme oxide. *Surface & Coating Technology*. 2014, vol. 258, pp. 503-508. ISSN 0257-8972.
- [52] QURESHI, M.I. et al. Impact of cations toward the water tree propensity in crosslinked polyethylene insulation. *Journal of King Saud University – Engineering Science*. 2011, vol. 23, iss. 1, pp. 43-48. ISSN 1018-3639.
- [53] KELLEY, K.M. et al. Release of drinking eater contaminants and odor impacts caused by green building cross-linked polyethylene (PEX) plumbing systems. *Water Research*. 2014, vol. 67, pp. 19-32. ISSN 0043-1354.
- [54] ROUMELI, E. et al. Carbon nanotube-reinforced crosslinked polyethylene pipes for geothermal applications: From synthesis to decomposition using analytical pyrolysis–GC/MS and thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, vol. 100, iss. 1, pp. 42-53. ISSN 0141-3910.
- [55] SNIR, Nimrod et al. 10-year follow-up wear analysis of first-generation highly crosslinked polyethylene in primary total hip arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*. 2014, vol. 29, iss. 3, pp. 630-633. ISSN 0883-5403.
- [56] KOO, Heebeom et al. A new biodegradable crosslinked polyethylene oxide sulphide (PEOS) hydrogel for controlled drug release. *International Journal of Pharmaceutics*. 2009, vol. 374, iss. 1-2, pp. 58-65. ISSN 0378-5173.
- [57] CROMPTON, T. *Thermal stability of polymers*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK: Smithers Rapra Technology, 2012. ISBN 978-184735-514-0.
- [58] PIELICHOWSKI, Krzysztof and James NJUGUNA. *Thermal degradation of polymeric materials*. Shawbury: Rapra Technology, 2005. ISBN 1-85957-498-0.
- [59] HAN, S.O. et al. Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, vol. 63, iss. 2, pp. 237-243. ISSN 0141-3910.
- [60] SINGH, A. Irradiation of polyethylene: Some aspects of crosslinking and oxidative degradation. *Radiation Physics and Chemistry*. 1999, vol. 56, iss. 4, pp. 375-380. ISSN 0969-806X.

- [61] KRUPA, I. and A.S. LUYT. Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, vol. 70, iss. 1, pp. 111-117. ISSN 0141-3910.
- [62] MTSHALI, T.N. et al. The effect of cross-linking on the thermal properties of LDPE/wax blends. *Thermochimica Acta*. 2001, vol. 380, iss. 1, pp. 47-54. ISSN 0040-6031.
- [63] HATAKEYAMA, T. and F. QUINN. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: John Wiley & Sons, 1995. ISBN 047195103X.
- [64] GHEYSARI, D. et al. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *European Polymer Journal*. 2001, vol. 37, iss. 2, pp. 295-302. ISSN 0014-3057.
- [65] SABET, M. et al. Mechanical, electrical, and thermal properties of irradiated low-density polyethylene by electron beam. *Polymer Bulletin*. 2012, vol. 68, iss. 9, pp. 2323-2339. ISSN 0170-0839.
- [66] KRUPA, I. and A.S. LUYT. Thermal and mechanical properties of LLDPE cross-linked with gamma radiation. *Polymer Degradation and Stability*. 2001, vol. 71, iss. 3, pp. 361-366. ISSN 0141-3910.
- [67] KRUPA, I. and A.S. LUYT. Thermal and mechanical properties of extruded LLDPE/wax blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2001, vol. 73, iss. 1, pp. 157-161. ISSN 0141-3910.
- [68] HLANGOTHI, S.P. et al. Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncross-linked linear low-density polyethylene-wax blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, vol. 79, iss. 1, pp. 53-59. ISSN 0141-3910.
- [69] MURRAY, K.A. et al. Characterisation of the Surface and Structural Properties of Gamma Ray and Electron Beam Irradiated Low Density Polyethylene. *International Journal of Material Science*. 2013, vol. 3, iss. 1, pp. 1-8. ISSN 22264531.
- [70] SHAH, Vishu. *Handbook of Plastics Testing Technology*. New York: John Wiley & Sons, 1998. ISBN 0-471-18202-8.
- [71] *FTP – Feron Thyssen Plastics* [online]. ©2014 [cit. 2015-03-08]. Dostupné z www.feronathyssen.cz
- [72] MARTÍNEZ-MORLANES, M.J. et al. Characterization of highly crosslinked polyethylenes by colorimetry. *Polymer Testing*. 2012, vol. 31, iss. 6, pp. 841-847. ISSN 0142-9418.

- [73] ZHANG, Lei et al. Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of shelf-aged gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). *Tribology International*. 2015, vol. 89, pp. 78-85. ISSN 0301-679X.
- [74] MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M. et al. Structural changes in highly crosslinked polyethylene irradiated in absence of oxygen. *Radiation Physics and Chemistry*. 2003, vol. 67, iss. 3-4, pp. 425-429. ISSN 0969-806X.
- [75] KUAN, Chen-Feng et al. Mechanical, thermal and morphological properties of water-crosslinked wood flour reinforced linear low-density polyethylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006, vol. 37, iss. 10, pp. 1696-1707. ISSN 1359-835X.
- [76] BILLAMBOZ, Nicolas et al. Radiolysis of the polyethylene/water system: Studies on the role of hydroxyl radical. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010, vol. 79, iss. 1, pp. 36-40. ISSN 0969-806X.
- [77] CARPENTIERI, Ilenia et al. Post-irradiation oxidation of different polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, vol. 96, iss. 4, pp. 624-629. ISSN 0141-3910.
- [78] FERRETO, H.F.R. et al. Thermal, tensile and rheological properties of linear low density polyethylene (LLDPE) irradiated by gamma-ray in different atmospheres. *Radiation Physics and Chemistry*. 2012, vol. 81, iss. 8, pp. 958-961. ISSN 0969-806X.
- [79] SEN, M. and A.A. BASFAR. The effect of UV light on the thermooxidative stability of linear low density polyethylene film crosslinked by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 1998, vol. 52, iss. 1-6, pp. 247-250. ISSN 0969-806X.
- [80] MATSUI, Tatsuro et al. Degradation of crosslinked polyethylene in water by gamma-irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2002, vol. 63, iss. 2, pp. 193-200. ISSN 0969-806X.
- [81] SMEDBERG, A. et al. Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene. *Polymer*. 2003, vol. 44, iss. 11, pp. 3395-3405. ISSN 0032-3861.
- [82] ANDERSSON, L.H.U. and T. HJERTBERG. The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE. *Polymer*. 2006, vol. 47, iss. 1, pp. 200-210. ISSN 0032-3861.
- [83] SMEDBERG, A. et al. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. *Polymer*. 1997, vol. 38, iss. 16, pp. 4127-4138. ISSN 0032-3861.

- [84] GULMINE, J.V. and L. AKCELRUD. FTIR characterisation of aged XLPE. *Polymer Testing*. 2006, vol. 25, iss. 7, pp. 932-942. ISSN 0142-9418.
- [85] KANG, Tae-Kyu and Chang-Sik HA. Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide. *Polymer Testing*. 2000, vol. 19, iss. 7, pp. 773-783. ISSN 0142-9418.
- [86] JIAO, Chuanmei et al. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene. *Polymer Testing*. 2005, vol. 24, iss. 1, pp. 71-80. ISSN 0142-9418.
- [87] SIRISINHA, Kalyanee et al. The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products. *Polymer Testing*. 2010, vol. 29, iss. 8, pp. 958-965. ISSN 0142-9418.
- [88] MURRAY, K.A. et al. The effect of high energy electron beam irradiation on thermal and structural properties of low density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2012, vol. 81, iss. 8, pp. 962-966. ISSN 0969-806X.
- [89] HAN, O.H. et al. High density polyethylene as a thermal storage material studied by MAS ¹³C NMR spectroscopy. *Polymer*. 1999, vol. 40, iss. 23, pp. 6329-6336. ISSN 0032-3861.
- [90] ČSN EN ISO 527-2. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1998. 10 s. Třídící znak 64 0604.
- [91] ISO 11359-3. *Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) vlastností – Part 3: Determination of penetration temperature*. Geneva: International Organization for Standardization, 2002. ICS: 83.080.01.
- [92] ČSN EN ISO 306. *Plasty – Termoplasty – Stanovení teploty měknutí dle Vicata (VST)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005. 12 s. Třídící znak 64 0521.
- [93] ČSN EN ISO 899-1. *Plasty – Stanovení krípodvého chování – část 1: Kríp v tahu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2004. 20 s. Třídící znak 64 0621.
- [94] ŘEZNÍČEK, Martin et al. *Zařzení k měření creepu polymerních materiálů*. UV 2012-27187. UTB ve Zlíně. 2012-12-17.
- [95] ČSN EN ISO 10147. *Trubky a tvarovky ze síťovaného polyetyleny (PE-X) – Posouzení stupně zesíťování stanovením obsahu gelu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. 9 s. Třídící znak 64 3111.

- [96] ČSN ISO 1817. *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Stanovení účinku kapalin*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 20 s. Třídící znak 62 1510.
- [97] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty – Stanovení tahových vlastností – část 1: Základní principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1997. 15 s. Třídící znak 64 0604.
- [98] ČSN EN ISO 8256. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti v tahu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005. 20 s. Třídící znak 64 0627.
- [99] ČSN EN ISO 14577-1. *Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – část 1: Zkušební metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2002. 31s. Třídící znak 42 0378.
- [100] ČSN ISO 2602. *Statistická interpretace výsledků zkoušek – Odhad průměru – Konfidenční interval*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1993. 12 s. Třídící znak 01 0231.
- [101] HINDLS, Richard et al. *Statistika pro ekonomy*. Praha: Professional Publishing, 2007. ISBN 978-80-86946-43-6.
- [102] KUBANOVÁ, Jana. *Statistické metody pro ekonomickou a technickou praxi*. Bratislava: STATIS, 2004. ISBN 80-85659-37-9.
- [103] MIZERA, Aleš. *Teplotní odolnost vybraných polymerů* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2015-06-1]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&adipidno=18983.
- [104] HOLIK, Zdenek et al. Improvement of mechanical and termomechanical properties of polyethylene by irradiation crosslinking. *Chemické Listy*. 2009, vol. 103, iss. 13, pp. 60-63. ISSN 1213-7103.
- [105] HOLÍK, Zdeněk. *Vliv záření na vlastnosti polymer – Změna vybraných mechanických vlastností v závislosti na absorbované dávce záření* [online]. Zlín, 2013 [cit. 2015-06-17]. Disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc. Dostupné z: http://portal.utb.cz/wps/PA_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&adipidno=32984.
- [106] KIM, Chonung et al. Investigation of dielectric behaviour of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range. *Polymer Testing*. 2006, vol. 25, iss. 4, pp. 553-561. ISSN 0142-9418.

- [107] KIM, Chonung et al. Investigation on water treeing behaviours of thermally aged XLPE cable insulation. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, vol. 92, iss. 4, pp. 537-544. ISSN 0141-3910.
- [108] GULMINE, J.V. et al. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*. 2002, vol. 21, iss. 5, pp. 557-563. ISSN 0142-9418.
- [109] GULMINE, J.V. et al. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, vol. 79, iss. 3, pp. 385-397. ISSN 0141-3910.
- [110] GULMINE, J.V. and L. AKCELRUD. Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal*. 2006, vol. 42, iss. 3, pp. 553-562. ISSN 0014-3057.
- [111] GULMINE, J.V. and L. AKCELRUD. FTIR characterization of aged XLPE. *Polymer Testing*. 2006, vol. 25, iss. 7, pp. 932-942. ISSN 0142-9418.

SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

Publikace evidované v databázi Web of Science

1. MANAS, Miroslav et al. Modification of Polymer Properties by Irradiation Properties of Thermoplastic Electromer after Radiation Cross-linking. *Asian Journal of Chemistry*. 2013, vol. 25, iss. 9, pp. 5124-5128. ISSN 0970-7077.
2. MANAS, David et al. Effect of Low Doses Beta Irradiation on Thermal, Micro and Macro Mechanical Properties of Irradiated Polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2014, vol. 102, pp. 171-177. ISSN 0969-806X.
3. NAVRATIL, Jan et al. Recycling of irradiated high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*. 2015, vol. 106, pp. 68-72. ISSN 0969-806X.
4. MANAS, David et al. Effect of Low Doses Beta Irradiation on Mechanical Properties of Surface Layer of Injection Moulded Polybutylene Terephthalate (PBT). *KGK – Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 2015, vol. 5, pp. 57-60. ISSN 0948-3276.

Publikace evidované v databázi SCOPUS

1. NAVRATIL, Jan et al. Utilization of DMLS in Injection Mold Design. *Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium*. 2011, pp. 1507-1508. ISSN 1187-9679.
2. OVSIK, Martin et al. Microhardness of Modified Thermoplastics. *Annals of DAAAM and Proceedings of the International DAAAM Symposium*. 2011, pp. 1187-1188. ISSN 1726-9679.
3. MIZERA, Ales et al. Properties of HDPE after Radiation Cross-linking. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2012, vol. 6, iss. 6, pp. 584-591. ISSN 1998-0159.
4. MIZERA, Ales. Properties of Selected Polymers after Radiation Cross-linking. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*, 2012, vol. 6, iss. 6, pp. 592-599. ISSN 1998-0159.
5. OVSIK, Martin et al. Microhardness of HDPE influenced by Beta Irradiation. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2012, vol. 6, iss. 6, pp. 566-574. ISSN 1998-0159.
6. MIZERA, Ales et al. Properties of Irradiated PA11 by Accelerated Electrons. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 3, pp. 164-171. ISSN 1998-4448.
7. MIZERA, Ales et al. Properties of Irradiated PA12 by Accelerated Electrons. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 4, pp. 435-442. ISSN 1998-4448.

8. CERNY, Jakub et al. Wear of Heavy Industry Tires. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2013, vol. 7, iss. 1, pp. 9-16. ISSN 1998-0159.
9. CERNY, Jakub et al. Methods of Design of Ergonomics Parts. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2013, vol. 7, iss. 1, pp. 17-24. ISSN 1998-0159.
10. MANAS, David et al. Microhardness of Electron Beam Irradiated Polyamide 6.6. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 3, pp. 218-225. ISSN 1998-4448.
11. MANAS, David et al. Microhardness of Electron Beam Irradiated Polycarbonate. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 4, pp. 526-533. ISSN 1998-4448.
12. OVSÍK, Martin et al. Micro-hardness of Glass Fiber-Filled PA6 Influenced by Beta Irradiation. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 4, pp. 500-507. ISSN 1998-4448.
13. OVSÍK, Martin et al. Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Nano-hardness of PBT. *International Journal of Mechanics*. 2013, vol. 7, iss. 3, pp. 310-317. ISSN 1998-4448.
14. BEDNARIK, Martin et al. Surface and Adhesive Properties of Low-Density Polyethylene after Radiation Cross-Linking. *Key Engineering Materials*. 2014, vol. 606, pp. 265-268. ISSN 1013-9826.
15. NAVRATIL, Jan et al. Hardness and Micro-Indentation Hardness Comparison of Recycled Modified HDPE. *Key Engineering Materials*. 2014, vol. 606, pp. 217-220. ISSN 1013-9826.
16. MANAS, David et al. Micromechanical Properties of Surface Layer of HDPE Modified by Beta Irradiation. *International Journal of Mechanics*. 2014, vol. 8, iss. 1, pp. 150-157. ISSN 1998-4448.
17. OVSÍK, Martin et al. Micro-Hardness of Glass Fiber-Filled PBT Influenced by Beta Low Radiation Doses. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation*. 2014, vol. 8, iss. 1, pp. 1-8. ISSN 1998-0159.
18. BEDNARIK, Martin et al. Strength of Bonded Joints at Elevated Temperatures after Radiation Cross-Linking. *International Journal of Mechanics*. 2014, vol. 8, iss 1, pp. 10-17. ISSN 1998-4448.
19. BEDNARIK, Martin et al. Effect of Ionizing Beta Radiation on the Strength of Bonded Joints of Polycarbonate. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1025-1026, pp. 251-255. ISSN 1022-6680.
20. MIZERA, Ales et al. Temperature Stability of Modified PBT by Radiation Cross-Linking. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1025-1026, pp. 256-260. ISSN 1022-6680.

21. MIZERA, Ales et al. Tensile Behaviour of Modified PBT by Radiation Cross-Linking. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1025-1026, pp. 261-264. ISSN 1022-6680.
22. NAVRATIL, Jan et al. Utilization of Terahertz Spectroscopy for Optical Behavior Determination of Recycled Modified HDPE. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1025-1026, pp. 547-550. ISSN 1022-6680.
23. REZNICEK, Martin et al. Creep of Radiation Cross Linked HDPE at Elevated Temperature. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1025-1026, pp. 555-558. ISSN 1022-6680.

Ostatní publikace

1. MIZERA, Ales et al. Temperature Stability of Radiation Cross-Linked Polyethylenes. *Plasty a Kaučuk – Speciál 49*. 2012, pp. 21-23. ISSN 0322-7340.
2. NAVRATIL, Jan et al. Cooling Systems Comparison. *Plasty a Kaučuk – Speciál 49*. 2012, pp. 24-26. ISSN 0322-7340.
3. MIZERA, Ales et al. Properties of LDPE After Radiation Cross-Linking. *Chemicke Listy S*. 2013, vol. 107, iss. s1, pp. 150-152. ISSN 0009-2770.
4. MIZERA, Ales et al. Temperature Stability of Modified TPE-E by Radiation Cross-Linking. *Chemicke Listy S*. 2013, vol. 107, iss. s1, pp. 152-155. ISSN 0009-2770.
5. KYAS, Kamil et al. Temperature Influence of Rubber Testing Samples During Its Preparation. *Chemicke Listy S*. 2013, vol. 107, iss. s1, pp. 59-61. ISSN 0009-2770.
6. BEDNARIK, Martin et al. Strength of Bonded Joints of LDPE After Surface Treatment Beta Radiation. *Chemicke Listy S*. 2013, vol. 107, iss. s1, pp. 103-105. ISSN 0009-2770.
7. NAVRATIL, Jan et al. Recycling of Irradiated HDPE – Influence on Material Hardness. *Chemicke Listy S*. 2013, vol. 107, iss. s1, pp. 155-157. ISSN 0009-2770.
8. MIZERA, Ales et al. Comparison of Properties between Irradiated PA11 and PA12 by Accelerated Electrons. *International Journal of Materials*. 2014, vol. 1, pp. 1-8. ISSN 2313-0555.
9. MIZERA, Ales et al. Properties of LDPE with the Filler of Recycled Irradiated HDPE by Accelerated Electrons. *International Journal of Materials*. 2014, vol. 1, pp. 25-32. ISSN 2313-0555.
10. KYAS, Kamil et al. Effect of Index of Non-Newtonian Behavior on Curing Rate during Injection Molding of Rubber Compound. *International Journal of Materials*. 2014, vol. 1, pp. 17-24. ISSN 2313-0555.

11. OVSIK, Martin et al. Nano-Hardness of PA 12 after Cross-Linking Due to Beta Radiation. *International Journal of Materials*. 2014, vol. 1, pp. 84-92. ISSN 2313-0555.
12. BEDNARIK, Martin et al. Effect of Ionizing Beta Radiation on the Strength of Bonded Joints and Adhesive Properties. *International Journal of Systems Applications, Engineering and Development*. 2014, vol. 8, pp. 84-91. ISSN 2074-1308.

Mezinárodní konference

1. MIZERA, Ales et al. Study of Polymers Temperature Stability. *8th Annual International Bata Conference for Ph.D. Students and Young Researchers*. 19. Dubna 2012, Zlín, Česká Republika. ISBN 978-80-7454-013-4.
2. MIZERA, Ales et al. Modification of Polymer Properties by Irradiation – Properties of HDPE after Radiation Cross-linking. *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksals, M. (Ed.), pp. 299-302, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012.
3. MIZERA, Ales et al. Properties of Polymers after Radiation Cross-linking. *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksals, M. (Ed.), pp. 303-306, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012.
4. OVSIK, Martin et al. Effect of Beta Irradiation on the Microhardness of HDPE, *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksals, M. (Ed.), pp. 285-288, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012.
5. CERNY, Jakub et al. Tire Wear of Technical Vehicles, *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksals, M. (Ed.), pp. 325-328, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012.

6. CERNY, Jakub et al. Modern Methods of Design of Ergonomic Parts. *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksál, M. (Ed.), pp. 321-324, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012.
7. NAVRATIL, Jan et al. Utilization of Direct Metal Laser Sintering in Injection Mold Design. *Recent Researches in Circuits and Systems – Proceedings of the 16th WSEAS International Conference on Circuits/Systems*. 14 – 17th July 2012, Kos Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-108-1, Balas, V. and Koksál, M. (Ed.), pp. 273-278, Published by WSEAS Press, Kos Island, Greece, EU, 2012
8. MIZERA, Ales et al. Properties of PA11 after Radiation Cross-Linking. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 201-204, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.
9. MIZERA, Ales et al. Properties of PA12 after Radiation Cross-Linking. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 209-212, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.
10. MANAS, David et al. Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Microhardness of PA66. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 190-195, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.
11. MANAS, David et al. Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Microhardness of PC. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 196-200, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.

12. OVSIK, Martin et al. Micro-Indentation Hardness of Glass Fiber-Filled PA6 Influenced by Beta Irradiation. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 225-229, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.
13. OVSIK, Martin et al. Effect of Beta Low Irradiation Doses on the Nano-Indentation hardness of PBT. *Recent Advances in Systems Science – Proceedings of the 17th International Conference on Systems*. 16 – 19th July 2013, Rhodes Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-314-8, Zak, A., Mladenov, V., Yordanova, S., Tashev, T. (Ed.), pp. 230-234, Published by WSEAS Press, Rhodes Island, Greece, EU, 2013.
14. MIZERA, Ales et al. Comparison of PA11 and PA12 Properties after Radiation Cross-linking. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation & Information and of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 119-122, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.
15. MIZERA, Ales et al. Properties of LDPE with the Filler of Recycled Irradiated HDPE. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation & Information and of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 123-126, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.
16. BEDNARIK, Martin et al. Adhesive Properties and Strength of Bonded Joints of Polymers Treated with Ionizing Beta Radiation. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation and Information (ICAI '13) and Proceedings of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications (AIC '13)*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 127-130, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.

17. BEDNARIK, Martin et al. Effect of ionizing beta radiation on the strength of bonded joints for increase the temperature. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation and Information (ICAI '13) and Proceedings of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications (AIC '13)*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 131-134, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.
18. OVSIK, Martin et al. Nano-Indentation Hardness of PA12 after Cross-linking Due to Beta Radiation. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation and Information (ICAI '13) and Proceedings of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications (AIC '13)*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 145-149, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.
19. OVSIK, Martin et al. Micro-Indentation Hardness of Glass Fiber-Filled PBT Influenced by Beta Low Radiation Doses. *Recent Advances in Automatic Control, Information and Communications – Proceedings of the 14th International Conference on Automation and Information (ICAI '13) and Proceedings of the 13th International Conference on Applied Informatics and Communications (AIC '13)*. 6 – 8th August 2013, Valencia, Spain, ISSN 1790-5117, ISBN 978-960-474-316-2, Zak, A. and Slaby, A. (Ed.), pp. 150-153, Published by WSEAS Press, Valencia, Spain, EU, 2013.
20. MIZERA, Ales et al. Temperature Stability of Construction Polymers after Radiation Cross-Linking. *Recent Advances in Electrical Engineering Series - 37, Latest Trends on Systems Volume I – Proceedings of the 18th International Conference on Systems (part of CSCC '14)*. 17 – 21th July 2014, Santorini Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-243-9, pp. 243-246, Santorini Island, Greece, EU, 2013.
21. BEDNARIK, Martin et al. The Surface Properties of Linear Low-Density Polyethylene after Radiation Cross-Linking. *Recent Advances in Electrical Engineering Series - 37, Latest Trends on Systems Volume I – Proceedings of the 18th International Conference on Systems (part of CSCC '14)*. 17 – 21th July 2014, Santorini Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-243-9, pp. 123-126, Santorini Island, Greece, EU, 2013.

22. NAVRATIL, Jan. Physical Properties' Determination of PA6/HDPEx Blends. *Recent Advances in Electrical Engineering Series - 37, Latest Trends on Systems Volume I – Proceedings of the 18th International Conference on Systems (part of CSCC '14)*. 17 – 21th July 2014, Santorini Island, Greece, ISSN 1790-5117, ISBN 978-1-61804-243-9, pp. 268-272, Santorini Island, Greece, EU, 2013.

Národní konference

1. MIZERA, Ales et al. Teplotní odolnost radiačně síťovaných polymerů. *8th ITC – Tools*. 24. - 25. května 2011, Zlín, Česká Republika, ISBN 978-80-7454-026-4.
2. MIZERA, Ales et al. Teplotní odolnost radiačně síťovaných termoplastických polymerů. *Plastko*. 2012, Zlín, Univerzita Tomáše Bati, pp. 244-247, ISBN 978-80-7454-137-7.
3. BEDNARIK, Martin et al. Vliv ionizačního záření na pevnost lepených spojů. *Plastko*. 2012, Zlín, Univerzita Tomáše Bati, pp. 248-252, ISBN 978-80-7454-137-7.

CV AUTORA

Jméno a příjmení, titul Aleš Mizera, Ing.
Datum a místo narození 24. července 1987, Valašské Meziříčí
Adresa Vítězná 1747, Rožnov pod Radhoštěm, 756 61,
Česká republika
Telefon +420 608 583 878
E-mail mizera.ales@seznam.cz
Státní příslušnost česká

Vzdělání:

9/2011 – dosud UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
doktorský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Nástroje a Procesy
7/2009 – 6/2011 Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
magisterský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Konstrukce technologických zařízení
7/2006 – 6/2009 UTB ve Zlíně, Fakulta technologická
bakalářský studijní program: Procesní inženýrství
studijní obor: Technologická zařízení
9/2002 – 6/2006 Střední průmyslová škola elektrotechnická
Rožnov pod Radhoštěm
obor: Slaboproudá elektrotechnika
zaměření: Sdělovací technika

Pracovní zkušenosti:

1/2013 – dosud Česká společnost průmyslové chemie,
místní pobočka GUMÁRENSKÁ SKUPINA ZLÍN
Editor časopisu: Gumárenské listy
10/2013 – dosud UTB ve Zlíně, CEBIA-TECH
Výzkumný projektový pracovník projektu CEBIA-Tech
1/2013 – 2/2013 Robert BOSCH s.r.o., České Budějovice
Pracovní stáž v kompetenčním testovacím centru

Studijní stáže:

1/2015 – 7/2015 Erasmus+, Tallinn University of Technology
Faculty of Chemical and Materials Technology
Kontaktní osoba: Triinu Poltimäe
E-mail: triinu.poltimae@ttu.ee

Vedení cvičení v předmětech:

A1ING – inženýrská grafika
T1TK – technické kreslení 1
T7VS1 – výrobní stroje a zařízení 1
T8VS2 – výrobní stroje a zařízení 2

Znalosti:**Jazykové**

Čeština – mateřský jazyk
Angličtina – středně pokročilý (B2)
Němčina – začátečník (A1)

Počítačové

Internet (email, www) – uživatelsky
Microsoft Office – uživatelsky
Microsoft Windows – uživatelsky
AutoCAD – uživatelsky
CATIA – uživatelsky
Siemens NX 8.5 – uživatelsky
Autodesk Moldflow Insight – uživatelsky
CadMould 3D-F – uživatelsky
Adobe InDesign – uživatelsky

PŘÍLOHA PI: MATERIÁLOVÝ LIST PE-LD

Technical Information



DOW™ LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin

Overview

LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin can be readily processed using conventional injection moulding techniques utilising melt temperatures between 140 and 250°C, a mould temperature between 10 and 50°C, and injection pressure between 50 and 150 MPa.

When properly injection moulded, 780E Low Density Polyethylene Resin exhibit:

- Excellent flow
- Good rigidity
- Good surface gloss

Note: LDPE 780E Low Density Polyethylene Resin should comply with FDA regulation 177.1520 and with most European food contact regulations when used unmodified and processed according to good manufacturing practices for contact applications. Please, contact your nearest Dow office for food contact compliance statements. The purchaser remains responsible for determining whether the use complies with all relevant regulations.

Applications:

- Housewares.
- Toys & leisures.
- Containers.
- Compounding.

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.923 g/cm ³	0.923 g/cm ³	ASTM D792
Melt Index (190°C/2.16 kg)	20 g/10 min	20 g/10 min	ISO 1133
Molding Shrinkage			ASTM D955
Flow	0.023 in/in	2.3 %	
Across Flow	0.015 in/in	1.5 %	
Environmental Stress-Cracking Resistance			ASTM D1693
Compression Molded	1.40 hr	1.40 hr	
Spiral Flow Length			Dow Method
1200 bar	3.3 in	8.50 cm	
600 bar	1.9 in	4.90 cm	
Mechanical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Modulus - 2% Secant (Compression Molded)	23800 psi	164 MPa	ISO 527-2
Tensile Stress			ISO 527-2
Yield, Compression Molded	1190 psi	8.20 MPa	
Break, Compression Molded	1520 psi	10.5 MPa	
Tensile Strain (Break, Compression Molded)	50 %	50 %	ISO 527-2
Films	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Elongation			ASTM D882
MD: Break, 7.9 mil (200 µm)	700 %	700 %	
TD: Break, 7.9 mil (200 µm)	750 %	750 %	
Impact	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Impact Strength	136 ft·lb/in ²	286 kJ/m ²	ISO 8256
Hardness	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Shore Hardness (Shore D)	49	49	ISO 868
Thermal	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Vicat Softening Temperature	199 °F	93.0 °C	ASTM D1525

Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

Product Stewardship

The Dow Chemical Company and its subsidiaries ("Dow") has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our Product Stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our Product Stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products — from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

Medical Applications Policy

NOTICE REGARDING MEDICAL APPLICATION RESTRICTIONS: Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- long-term or permanent contact with internal bodily fluids or tissues. "Long-term" is contact which exceeds 72 continuous hours;
- use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved ("cardiac prosthetic devices" include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems, and ventricular bypass-assisted devices);
- use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Dow requests that customers considering use of Dow products in medical applications notify Dow so that appropriate assessments may be conducted. Dow does not endorse or claim suitability of its products for specific medical applications. It is the responsibility of the medical device or pharmaceutical manufacturer to determine that the Dow product is safe, lawful, and technically suitable for the intended use. **DOW MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING THE SUITABILITY OF ANY DOW PRODUCT FOR USE IN MEDICAL APPLICATIONS.**

Disclaimer

NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, the Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for the Customer's use and for ensuring that the Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE: If products are described as "experimental" or "developmental": (1) product specifications may not be fully determined; (2) analysis of hazards and caution in handling and use are required; (3) there is greater potential for Dow to change specifications and/or discontinue production; and (4) although Dow may from time to time provide samples of such products, Dow is not obligated to supply or otherwise commercialize such products for any use or application whatsoever.

Additional Information

North America		Europe/Middle East	+800-3694-6367
U.S. & Canada:	1-800-441-4369		+32-3-450-2240
	1-989-832-1426	Italy:	+800-783-825
Mexico:	+1-800-441-4369		
Latin America		South Africa	+800-99-5078
Argentina:	+54-11-4319-0100		
Brazil:	+55-11-5188-9000		
Colombia:	+57-1-219-6000	Asia Pacific	+800-7776-7776
Mexico:	+52-55-5201-4700		+603-7965-5392

www.dowplastics.com

This document is intended for use within Europe

Published: 2005-05-05

© 2010 The Dow Chemical Company



PŘÍLOHA PII: MATERIÁLOVÝ LIST PE-HD

Technical Information


DOW™ HDPE 25055E
High Density Polyethylene Resin
Overview

POLYETHYLENE HIGH DENSITY 25055E High Density Polyethylene Resin is a very narrow molecular weight distribution resin, developed to impart excellent mechanical properties, high gloss and high surface finishing to injection moulded parts, while providing easy processing.

Applications:

- Housewares
- Food containers
- Toys

Complies with:

- EU, No 10/2011
- U.S. FDA 21 CFR 177.1520
- Canadian HPFB (No Objection)

Consult the regulations for complete details.

Additive

- Antiblock: No
- Slip: No
- Processing Aid: No

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.955 g/cm ³	0.955 g/cm ³	ASTM D792
Melt Index			ISO 1133
190°C/2.16 kg	25 g/10 min	25 g/10 min	
190°C/5.0 kg	62 g/10 min	62 g/10 min	
Spiral Flow	42.9 in	109 cm	Dow Method ^{1, 2}
Molding Shrinkage - Flow	0.021 in/in	2.1 %	ASTM D955
Environmental Stress-Cracking Resistance			ASTM D1693
100% AntaroX CO-630, Compression Molded	0.700 hr	0.700 hr	
Mechanical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Strength			ASTM D638
Yield, Compression Molded	3630 psi	25.0 MPa	
Break, Compression Molded	3920 psi	27.0 MPa	
Tensile Elongation			ASTM D638
Break, Compression Molded	200 %	200 %	
Flexural Modulus - 2% Secant (Compression Molded)	126000 psi	870 MPa	ASTM D790
Impact	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Impact Strength (Compression Molded)	26.2 ft·lb/in ²	55.0 kJ/m ²	ASTM D1822
Hardness	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Shore Hardness (Shore D, Compression Molded)	65	65	ISO 868
Thermal	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Vicat Softening Temperature	255 °F	124 °C	ISO 306/A

Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

¹ Melt Temperature: 482°F (250°C)

² 2 seconds injection

Product Stewardship

The Dow Chemical Company and its subsidiaries ("Dow") has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our Product Stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our Product Stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products – from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.

Medical Applications Policy

NOTICE REGARDING MEDICAL APPLICATION RESTRICTIONS: Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:

- long-term or permanent contact with internal bodily fluids or tissues. "Long-term" is contact which exceeds 72 continuous hours;
- use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved ("cardiac prosthetic devices" include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems, and ventricular bypass-assisted devices);
- use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or
- use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

Dow requests that customers considering use of Dow products in medical applications notify Dow so that appropriate assessments may be conducted. Dow does not endorse or claim suitability of its products for specific medical applications. It is the responsibility of the medical device or pharmaceutical manufacturer to determine that the Dow product is safe, lawful, and technically suitable for the intended use. **DOW MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, CONCERNING THE SUITABILITY OF ANY DOW PRODUCT FOR USE IN MEDICAL APPLICATIONS.**

Disclaimer

NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, the Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for the Customer's use and for ensuring that the Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. **NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.**

NOTICE: If products are described as "experimental" or "developmental": (1) product specifications may not be fully determined; (2) analysis of hazards and caution in handling and use are required; (3) there is greater potential for Dow to change specifications and/or discontinue production; and (4) although Dow may from time to time provide samples of such products, Dow is not obligated to supply or otherwise commercialize such products for any use or application whatsoever.

Additional Information

North America		Europe/Middle East	+800-3694-6367
U.S. & Canada:	1-800-441-4369		+31-11567-2626
	1-989-832-1426	Italy:	+800-783-825
Mexico:	+1-800-441-4369		
Latin America		South Africa	+800-99-5078
Argentina:	+54-11-4319-0100		
Brazil:	+55-11-5188-9000		
Colombia:	+57-1-219-6000	Asia Pacific	+800-7776-7776
Mexico:	+52-55-5201-4700		+603-7965-5392

www.dowplastics.com

This document is intended for use within Europe

Published: 2000-11-30

© 2015 The Dow Chemical Company

