

lonomery a jejich aplikační potenciál

Bc. Martin Hrabovský

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce je věnována ionomerům a to především ionomeru ethylenu a methakrylové kyseliny známé pod obchodní značkou Surlyn[®] od firmy DuPont[™]. Teoretická část je věnována kopolymerům, jejich přípravě a ionomerům obecně. Zejména jejich přípravě, vlastnostem a rozdělení. Následně je vybrán k charakterizaci kopolymer Surlyn[®]. V teoretické části jsou i zmíněny charakterizační metody, které byly použity v experimentální části.

V experimentální části je popsána příprava vzorků na jednotlivé druhy mechanicko-fyzikálních testů. Připravené vzorky byly charakterizovány na index toku taveniny, termické analýze (DSC), viskoelastickým vlastnostem (dynamická mechanická analýza), optickým vlastnostem (fotometr – transmitance) a mechanické vlastnosti (tahové zkoušky, mikrohnětič).

Klíčová slova: Kopolymer, Ionomer, Surlyn[®]

ABSTRACT

This diploma thesis deals with ionomers, especially ionomers of ethylene and methacrylic acid, also known as Surlyn[®] produced by the company DuPont. The theoretical part of thesis deals with copolymers, their preparation, and with ionomers in general – primarily their preparation, their character and their diversification. After that, copolymer Surlyn is characterized. Some of the characterization methods which were used in the practical part of thesis are mentioned in the theoretical part.

In practical part of thesis are described preparation of samples and their mechanical and physical properties. Prepared samples are characterization by melt flow ratio, thermic analysis (DSC), viscoelastic properties (dynamic mechanical analysis), optical properties (transmission) and mechanical properties.

Keywords: Copolymer, Ionomer, Surlyn[®]

Poděkování

Rád bych poděkoval doc. Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. za pomoc a rady při psaní této diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat své rodině, která mě podporovala ve studiu.

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

.....

Bc. Hrabovský Martin

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 KOPOLYMERY	11
1.1 RADIKÁLOVÁ KOPOLYMERACE	13
1.1.1 Kopolymerační rovnice	13
1.1.2 Kopolymerační diagram.....	14
1.2 IONTOVÁ KOPOLYMERACE	15
2 IONOMERY	17
2.1 STRUKTURA IONOMERŮ.....	19
2.2 PŘÍPRAVA IONOMERU	19
2.3 ROZDĚLENÍ IONOMERŮ	20
2.3.1 Polyethylenové ionomery.....	20
2.3.2 Perfluorované ionomery.....	22
2.3.3 Polyuretanové ionomery	23
3 SURLYN®.....	25
3.1 PŘÍPRAVA SURLYNU®.....	25
3.2 VLASTNOSTI SURLYNU®	26
3.3 TYPY SURLYNU®	28
3.4 KOMERČNÍ VYUŽITÍ.....	30
4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY.....	34
4.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	34
4.2 VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI	37
4.2.1 Charakterizace pevné fáze pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA).....	39
4.2.2 Charakterizace kapalně fáze pomocí analýzy reologických vlastností	41
4.3 INDEX TOKU TAVENINY (ITT)	42
4.3.1 Části kapilárního reometru:.....	43
4.4 TAHOVÁ ZKOUŠKA	44
4.4.1 Veličiny:.....	45
4.4.2 Průběh deformace zkušební tělesa:	46
4.4.3 Tvary tahových křivek	48
4.4.4 Zkušební tělíska	49
4.5 OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	50
4.5.1 Index lomu světla	50
4.5.2 Propustnost světla.....	51
4.5.3 Lesk.....	51
4.5.4 Rozptyl	52
II PRAKTICKÁ ČÁST	53
5 CÍLE PRÁCE	54

6	MATERIÁLY A PŘÍSTROJE.....	55
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE.....	55
6.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	55
6.2.1	ITT (Index toku taveniny).....	55
6.2.2	Stabilita granulátu.....	56
6.2.3	Charakterizace pomocí DSC.....	56
6.2.4	Lisování desek.....	57
6.2.5	Viskoelastické vlastnosti.....	58
6.2.6	Vytlačování pásku.....	58
6.2.7	Tahové zkoušky.....	58
6.2.8	Optické zkoušky.....	59
7	VÝSLEDKY A DISKUSE	60
7.1	INDEX TOKU TAVENINY (ITT).....	60
7.2	STABILITA GRANULÁTU.....	61
7.3	DSC.....	62
7.4	TAHOVÉ ZKOUŠKY	66
7.5	OPTICKÉ ZKOUŠKY	67
7.6	VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI.....	70
	ZÁVĚR	80
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	82
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	84
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK.....	87
	SEZNAM PŘÍLOH.....	88

ÚVOD

Ionomery jsou blokové, roubované kopolymery, které obsahují ionizovatelnou karboxylovou skupinu, díky které může vzniknout intermolekulární síťování. A jsou zneutralizovány kovovým iontem.

Ionomery se dostávají do popředí zpracovatelského průmyslu ve všech odvětvích. Je to dáno tím že jejich stupněm zneutralizování, iontem, množstvím karboxylové kyseliny a základním polymerem, lze dosáhnout mechanických, optických, teplotních a mnoha dalších vlastností na míru zákazníka. Přidáním různých aditiv do ionomerů se dají získat velmi zajímavé materiály, které se dokáží například po vytvoření trhliny samy spojit a vytvořit opět souvislou povrchovou vrstvu. Tyto materiály se nazývají Self-healing. Dále se tyto materiály objevují tam kde je potřeba bariérových vlastností těchto materiálů. Zejména v obalové technice ať už v potravinářství, průmyslu nebo v lékařství, kde je výhoda u takto připravených fólií z ionomerů, že je lze sterilizovat pomocí záření bez významného porušení vnitřních řetězců a zachování si požadovaných vlastností.

Tato diplomová práce se zabývá strukturou ionomerů, jejich rozdělením vlastností neutralizačního iontu. Dále se zabývá kopolymerem metakrylové kyseliny a etylenu známým pod obchodní značkou Surlyn[®]. V této kapitole je uvedena příprava tohoto ionomeru a jeho vlastnosti. V dalších podkapitolách jsou vypsány vlastnosti Surlynu[®] a jeho komerční použití. V poslední kapitole teoretické části, jsou uvedeny vybrané metody charakteristik na zjištění fyzikálně mechanických vlastností.

V praktické části bylo za úkol připravit zkušební vzorky z různých šarží materiálu Surlyn[®]. A následně je charakterizovat pomocí vybraných fyzikálních charakteristik. Po vyhodnocení charakteristik shrnout, zdali různé šarže mají potenciální vliv na zpracovatelské podmínky.

I. TEORETICKÁ ČÁST

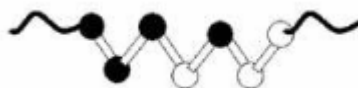
1 KOPOLYMERY

Polymerací dvou nebo více monomerů získáváme kopolymery, ty dosahují lepších vlastností než samotné homopolymery, to se využívá v jejich aplikačním potenciálu. Díky struktuře, kterou kopolymery mají, získávají různé mechanické vlastnosti jako je elasticita a rázová houževnatost. Zesíťováním se zvyšuje termická stabilita, hydrofilita, zlepšení zpracovatelnosti kopolymeru.

Kopolymery se dají rozdělit do několika skupin, podle uspořádání monomerů, které do reakce vstupují.

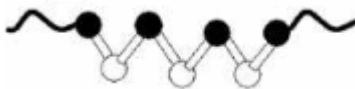
A to na:

- Kopolymer statistický
 - Kopolymer skládající se z makromolekul, v nichž se sekvenční rozdělení monomerních jednotek řídí známými statistickými zákony.



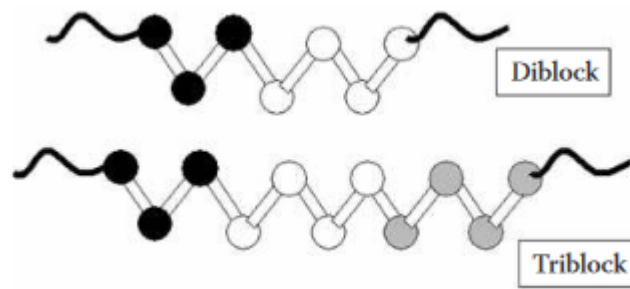
Obr. 1: Kopolymer statistický [1].

- Kopolymer alternující
 - Dva druhy monomerních jednotek rozloženy v polymerním řetězci střídavě.



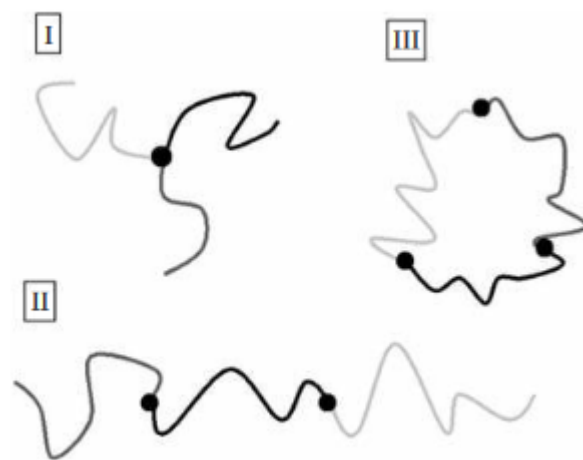
Obr. 2: Kopolymer alternující[1].

- Kopolymer sledový
 - Dva druhy monomerních jednotek jsou rozloženy v polymerním řetězci do bloků.



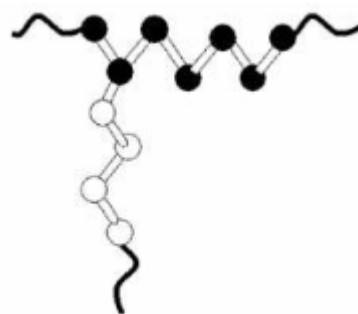
Obr. 3: Kopolymer sledový[1].

- Blokové kopolymery se mohou uspořádat do různých tvarů, viz Obr.4



Obr. 4: Uspořádání blokových kopolymerů.

- Kopolymer roubovaný
 - kopolymer, který má na základním řetězci z merů jednoho druhu připojeny postranní řetězce z merů jiného druhu



Obr. 5: Kopolymer roubovaný [1].

Kopolymery se dají dále rozdělit dle typu kopolymerace:

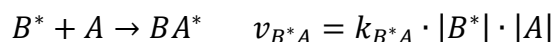
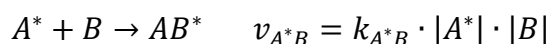
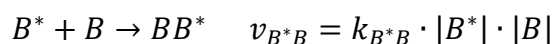
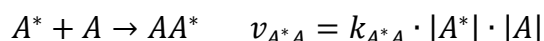
- Radikálovou
- Iontovou

1.1 Radikálová kopolymerace

Radikálová kopolymerace využívá stejně jako radikálová polymerace elementárních reakcí iniciaci, propagaci a terminaci. Složení kopolymerů se většinou liší od složení směsi monomerů v násadě. Důvodem je jiná rychlost zabudovávání komonomerů do makromolekul kopolymeru a také to závisí na podmínkách provádění (teplota, iniciátor) [3]

1.1.1 Kopolymerační rovnice

Jsou možné čtyři kombinace růstových reakcí:



Podle reakcí (3) a (4) předpokládáme vznik a zánik radikálů ve stejný čas, jinak by reakce rychle zanikla.

$$k_{A^*B} \cdot |A^*| \cdot |B| = k_{B^*A} \cdot |B^*| \cdot |A|$$

Úbytek monomeru A a B vyjadřují vztahy:

$$-\frac{\partial |A|}{\partial t} = k_{A^*A} \cdot |A^*| \cdot |A| + k_{B^*A} \cdot |B^*| \cdot |A|$$

$$-\frac{\partial |B|}{\partial t} = k_{B^*B} \cdot |B^*| \cdot |B| + k_{A^*B} \cdot |A^*| \cdot |B|$$

Vydělením rovnic (6) a (7) dostaneme poměr zastoupení monomerů v řetězci:

$$\frac{\partial |A|}{\partial |B|} = \frac{k_{A^*A} \cdot |A^*| \cdot |A| + k_{B^*A} \cdot |B^*| \cdot |A|}{k_{B^*B} \cdot |B^*| \cdot |B| + k_{A^*B} \cdot |A^*| \cdot |B|}$$

Úpravou vztahu (10) a dosazením upraveného vztahu (5) a zavedením kopolymeračních parametrů r_1 a r_2

$$r_1 = \frac{k_{A^*A}}{k_{A^*B}} \quad r_2 = \frac{k_{B^*B}}{k_{B^*A}}$$

dostaneme kopolymerační rovnici:

$$\frac{\partial|A|}{\partial|B|} = \frac{|A|}{|B|} \cdot \frac{r_1 \cdot |A| + |B|}{r_2 \cdot |B| + |A|}$$

Podle kopolymerační rovnice je složení kopolymeru určeno koncentrací monomerů v reakční směsi a odpovídajícími kopolymeračními parametry, které vyjadřují reaktivitu radikálů. Při $r > 1$ radikál reaguje přednostně se svým monomerem a tvoří jen homopolymer, pokud bude $r < 1$ bude radikál reagovat přednostně s cizím monomerem a tím tvořit kopolymer a při $r_1 = r_2$ se bude vytvářet stále stejný kopolymer, vždy jen jednoho složení v řetězci odpovídajícího vytvořenému poměru monomerů v reakční směsi.

Přesnější vliv kopolymeračních parametrů r_1 a r_2 vyjádříme pomocí molárních zlomků[1,2]:

V řetězci monomer $|A|$:
$$F_A = \frac{\partial|A|}{\partial|A| + \partial|B|}$$

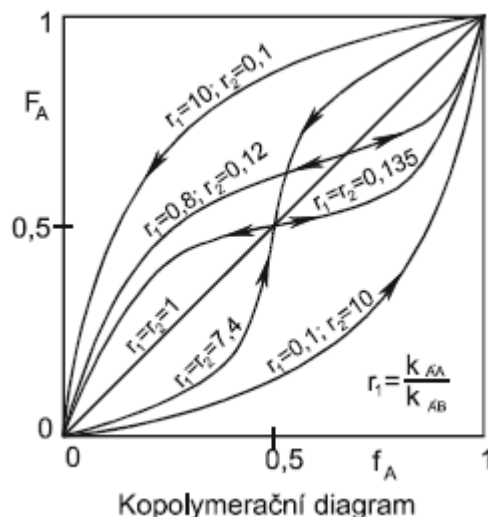
V násadě monomer $|A|$:
$$f_A = \frac{|A|}{|A| + |B|}$$

Po zpětném dosazení do rovnice (10) a úpravě získáme tento vztah:

$$F_A = \frac{f_A^2 \cdot (r_1 - 1) + f_A}{f_A^2 \cdot (r_1 + r_2 - 2) + 2f_A \cdot (1 - r_2) + r_2}$$

1.1.2 Kopolymerační diagram

Kopolymerační diagram zobrazuje vlivy velikostí r_1 a r_2 . V průběhu reakce se složení násady monomerů mění rychlejším vyčerpáváním reaktivnějšího monomeru. Ale pokud je $r_1 = r_2 = 1$ zůstává rychlost reakce po celou dobu stejná a o stále stejném složení, dostáváme tak ideální kopolymeraci. Alternující kopolymeraci dostaneme tehdy kdy $r_1 = r_2 = 0$ začnou oba radikály monomerů reagovat křížově s druhým monomerem a tím dochází ke vzniku alternujícího kopolymeru. Pokud je $r_1 = r_2 \rightarrow \infty$ teoreticky vznikají dlouhé homopolymerní bloky a tím dochází ke vzniku blokových kopolymerů.



Obr. 6: Kopolymerační diagram[2].

V nejčastějších případech leží kopolymerační parametry mezi hodnotami 0 a 1 $r_1, r_2 \in (0;1)$ jedná se tedy o neideální azeotropické kopolymerizace, tyto kopolymerizační diagramy mají S-průběh a protínají diagonálu v azeotropickém bodě. Při nízkých hodnotách r_1, r_2 dochází ke sklonu k alternaci. Naopak je-li jeden z kopolymeračních parametrů výrazně vyšší než druhý, zabudovává se do polymerního řetězce pouze monomer A a vzniká tak výlučně homopolymer.

Při změně mechanismu kopolymerace může stejná dvojice monomerů vykazovat jiné kopolymerační parametry r a tím změni svůj průběh kopolymeračního diagramu[2].

1.2 Iontová kopolymerace

Zde jako při polymeraci iontové probíhají reakce kationtové i aniontové, avšak druhy komonomerů vhodných pro tyto kopolymerizace je značně omezen ve srovnání s radikálovou kopolymerací. Elektrodonorové substituenty kopolymerují kationtovým mechanismem kdežto elektroakceptorové substituenty reagují aniontovým mechanismem. Dvojice monomerů, které kopolymerují iontovým mechanismem mají sklon k ideální kopolymeraci. Vznikající kopolymery mají statistické uspořádání monomerů v makromolekulárním řetězci. Iontovou kopolymerací nevznikají alternující kopolymery, ale objevují se zde několik monomerů jejich součin kopolymeračního parametru je mnohonásobně vyšší než jedna a dochází tak k blokové kopolymeraci [3].

Reaktivita komonomerů je při iontových kopolymeracích velice citlivá na typ použitého iniciátoru, prostředí (polarita a solvatační schopnost rozpouštědla) a teplotu. Proto zobecnění iontové kopolymerace je velice obtížná. Neexistují zde pro určité páry komonomerů, obecně platné dvojice kopolymeračních parametrů. Pro jejich odhad se využívá kopolymerační rovnice (10), i když podmínky za kterých byla odvozena, není při iontových reakcí často splněna.

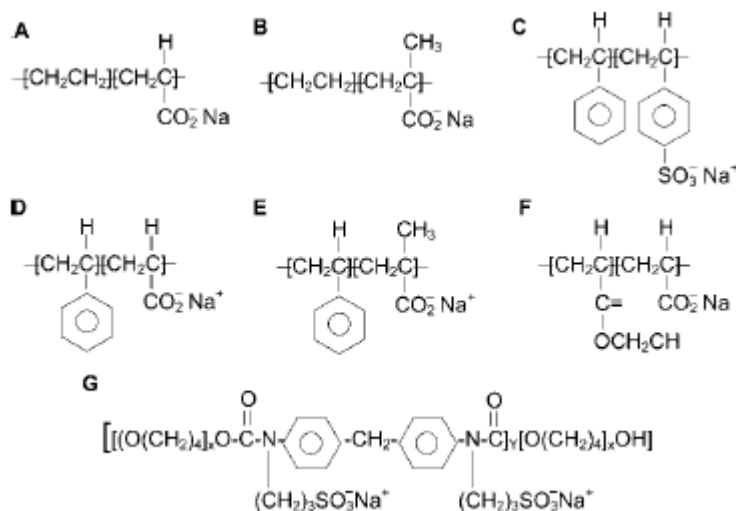
Průmyslově se iontové kopolymerace využívají pouze v případě, není-li požadovaný kopolymer dostupný radikálovou kopolymerací. Z kationtových kopolymerací je nejvýznamnější výroba butylkaučuku z 2-methylpropenu s isoprenem. Z aniontových kopolymerací má praktický význam bloková kopolymerace využívající živé aniontové polymerizace. Na živé konce řetězců se po zreágování monomerů může přidat jiný monomer a vznikne tak blokový kopolymer typu AB. Triblokové kopolymery typu ABA se vytváří pomocí dvojfunkčního iniciátoru jako je např. naftalennatrium. Iniciace např. styrenu tímto iniciátorem se získá polymer, jehož oba konce řetězce jsou aktivní – „živé“ [3].

2 IONOMERY

Ionomery jsou blokové, roubované kopolymery, které obsahují ionizovatelnou karboxylovou skupinu, díky které může vzniknout intermolekulární síťování. A jsou zneutralizovány kovovým iontem.

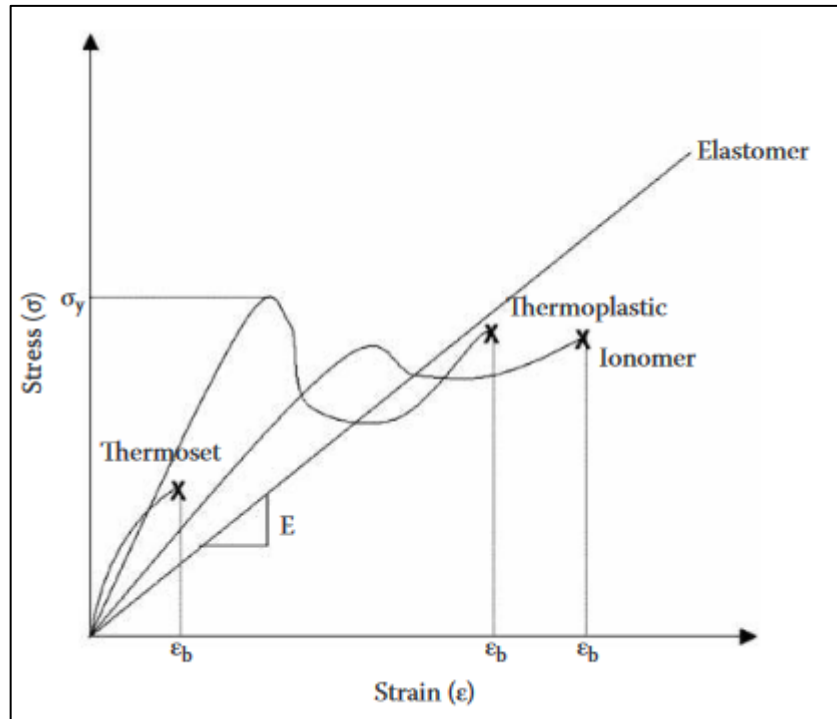
Ionomery jsou složeny především z α -olefinů obsahujících koncentraci až 90 hm%. Karboxylovou kyselinou při výrobě ionomerů je nejvíce používána kyselina metakrylové a akrylová, a to v koncentraci 1–15 hm%. Jako neutralizér je přidáván kovový ion a to zinku, mědi, lithia, olova, hořčíku, které reagují za vzniku soli. Tyto reakce pomáhají vytvořit silnější interakce mezi molekulami a vzniká tak iontová vazba.

Ionomery se často rozdělují na dva typy; a to na kde je kovalentní vazba na iontových skupinách negativně nabitá (např. karboxylová, sulfonátová, fosfátová skupina), a na to kde je kovalentní vazba na iontových skupinách kladně nabitá (např. kvartérní amin) [4]. Mnohem více je známo o prvním typu než o druhém.



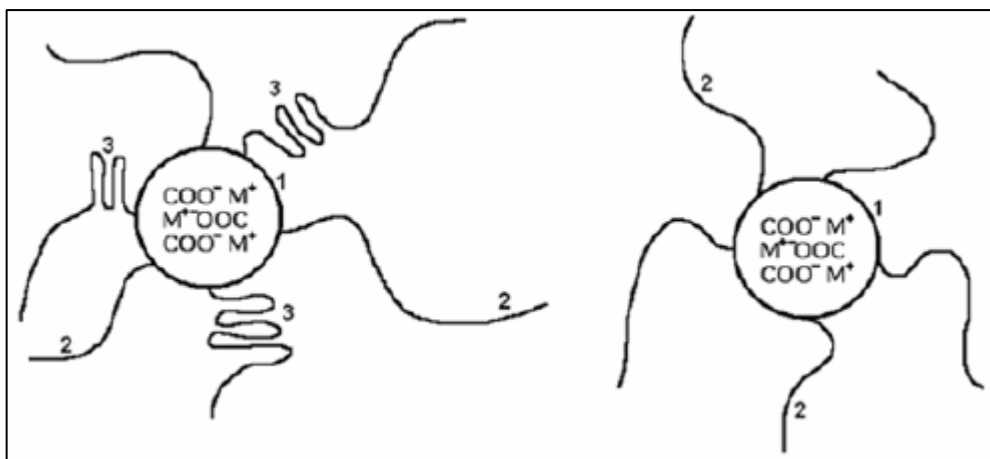
Obr. 7: Struktura různých ionomerů [4].

Ionomery jsou většinou tuhé, mají dobrou pevnost a odolnost proti otěru. Jsou také transparentní, vysokou viskozitu taveniny, odolnost proti olejům, dobré tahové vlastnosti oproti termoplastům a termosetům viz obr. 8. Jsou používány v automobilovém průmyslu při výrobě externích plastových dílů a nárazníku. Používají se také při výrobě sportovních potřeb, a to jako povrchová vrstva u kuželek, jádro u golfových míčků, kolečka u kolečkových bruslí a lyžařské boty. V obalovém hospodářství jsou také hodně využívány ionomery k vakuovému balení masa, obaly na různé krémy a kosmetické přípravky.



Obr. 8: Tahová křivka zobrazující závislost napětí na prodloužení pro materiály: *thermoset, termoplast, ionomer, elastomer* [2].

Ionomery se mohou skládat ze tří částí a to 1. krystalické, 2. amorfni a 3. iontové.



Obr. 9: Schématické zobrazení ionomeru. 1 – iontová, 2 – amorfni a 3 – krystalická fáze.

2.1 Struktura ionomerů

Dle jiné definice jsou ionomery polymerní materiály, které mají malý počet iontových skupin v hydrofobních řetězcích hlavního řetězce. Hydrofilní iontové skupiny jsou odděleny od hydrofobní polymerní matrice ve formě agregátů.

Struktura ionomerů je různorodá, je to dáno strukturou páteřního řetězce tím, jestli je roubovaný, alternující nebo statistický. Dále ve stavbě hrají roli iontové agregáty a samostatné ionty. Strukturu ionomerů se rozdělujeme na monochelickou, telechelickou, telechelick – star ionomer, AB-blokové kopolymery...[4].

- Monochelický ionomer je nejjednodušší ionomer a obsahuje jeden ion na konci polymerního řetězce.
- Telechelický ionomer obsahuje jeden ion na každém konci řetězce.
- Telechelick – star ionomer je téměř stejná jako telechelický ionomer akorát obsahuje ramena – řetězce, vycházející z vícefunkčního prvku a na konci těchto ramen – řetězců je ion.
- Typ AB je složen ze dvou segmentů, kde jeden segment není iontogenní a druhý se skládá iontových opakujících se jednotek

2.2 Příprava ionomeru

Existují dva typy syntézy ionomeru a to zavedení kyselých skupin na polymerní páteř a následná neutralizace všech nebo částí těchto skupin kovovým iontem. Přichycení kyselých skupin může být provedena buď kopolymerací neiontového monomeru s monomerm obsahujícím doplňkové kyselých skupin, nebo post-syntézovou modifikací polymeru neobsahující iontové skupiny.

Mnoho ionomerů je syntetizováno kyselou formou a následně jsou neutralizovány. První způsob, který je používán převážně v komerční sféře, je neutralizace pomocí hydroxidů kovu, který se míchá v tavenině polymeru. Tento způsob je nepřesný v napodobení stejných podmínek neutralizace.

Další způsob je používán ve výzkumné sféře a tehdy kdy je rozpuštění kopolymery obtížná např. ethylenových kopolymerů pouze botnají kyselými kopolymery. K neutralizaci jsou často používaná směsná rozpouštědla (např. 90:10 Toluén / alkohol). Z důvodu toho, že

většina solí kovů nejsou rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Směsná rozpouštědla mohou být účinnější při rozpouštění polymerů než čistá rozpouštědla.

Některé typy kovových kationtů a jejich vlastnosti používaných k neutralizaci ionomerů:

- Sodné kationty: Neutralizací pomocí tohoto kationtu dostaneme ionomer s velmi dobrými optickými vlastnostmi, to se projeví v transparentnosti materiálu. Oproti ionomerům zneutralizovanými zinečnatými ionty absorbují více vlhkosti. Výhodou ionomeru zneutralizovaným tímto kationtem oproti jiným kationtům je vyšší odolnost proti olejům, větší tuhost a také dobrá svařitelnost za tepla.
- Zinečné kationty: Ionomery vzniklé neutralizací tímto kationtem jsou méně navlhavé než ionomery vzniklé neutralizací sodným kationtem. Takto sířená navlhavost materiálu vede k lepší přilnavosti k materiálům jako jsou polyamidy. Ionomery s tímto kationtem jsou odolné proti alkoholům a mají vyšší pevnost ve sváru.
- Lithné kationty: Použitím lithných kationtů k neutralizaci ionomerů dosáhneme menší viskozity taveniny než u předchozích dvou kationtů a také při smíchání s organickými jíly dosahují oproti zinečnatým a sodným kationtům nižší stupeň exfoliace, tedy oddálení vrstev ionomeru a zeslabení mezimolekulárních sil natolik, že dochází k odlupování povrchových vrstev. [4,5,6]

2.3 Rozdělení ionomerů

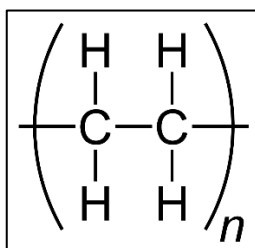
Ionomery se dají rozdělovat podle několika měřítek a to buď podle obsahu krystalické fáze v řetězci, podle elasticity (sulfonovaný EPDM), nebo podle typu sloučenin obsaženém v polymerním řetězci (polysulfonové, polytetrafluorethylenové ...)

2.3.1 Polyethylenové ionomery

O polyethylenových kopolymerech mluvíme tehdy kdy je páteří řetězec tvořen ethylenovou složkou s přívěskem karboxylové skupiny. Ethylen kopolymeruje přímo s kyselinou methakrylovou, která následuje za vysokotlaké výroby nízko-hustotního polyethylenu s radikálovou iniciací.

Komonomery se mísí ve vhodných poměrech, které umožňují vyšší reaktivitu kyseliny methakrylové, a zavádí se peroxidový iniciátor do reaktoru při tlaku 207 MPa a

teploty 250 °C – 280 °C. Kyselina metakrylová reaguje velmi rychle, a proto musí být často doplňována, přeměna v polymer se udržuje na nízké úrovni konverze per pass, při 15 – 20% konverzi se zbytkový monomer odstraní a poté je recyklován s čerstvým monomerem. Tím se zajišťuje, že jednotky kyseliny metakrylové a tedy i iontových příčných vazeb vytvořené později jsou náhodně distribuovány a v rovnoměrném uspořádání. Následně se neutralizuje, které se provádí tavením polykyseliny v mlýně při 150 °C a přidáním báze nebo zásaditou sůl v práškové formě nebo v roztoku [7].

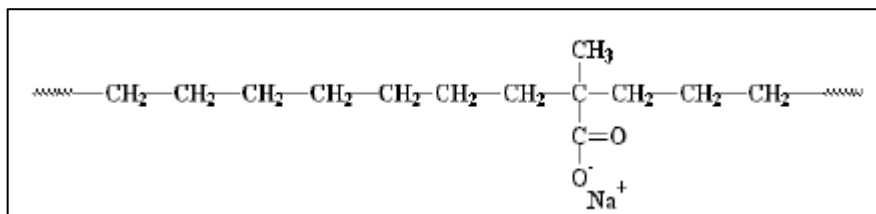


Obr. 10: Strukturální vzorec polyethylenu.

Ethylen reaguje s kyselinou metakrylovou, vzniká tak E/MAA, nebo s kyselinou akrylovou E/AA. Oba ionomery jsou spíše známy pod obchodními názvy Surlyn[®] E/MAA a Elvaloy[®] E/AA.

- Surlyn[®]

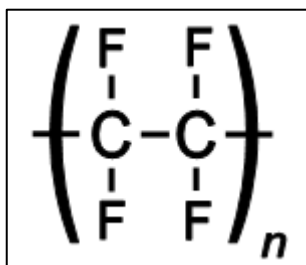
Surlyn[®] je kopolymer ethylenu s kyselinou metakrylovou a následně neutralizován zinečnatými, lithnými nebo sodnými ionty. Surlyn[®] je obchodní název, který vymyslela firma DuPont[™]. Materiál Surlyn[®] se v komerční sféře rozděluje podle čísla. Číslo značí, kterým iontem je Surlyn[®] zneutralizován. Neutralizace určuje následně oblast použití směsi (vytlačování, vstřikování) a tím i mechanicko – fyzikální vlastnosti (transparentnost, pevnost, lesk, tvrdost).



Obr. 11: Konstituční vzorec kopolymeru E/MAA (Surlyn[®])

2.3.2 Perfluorované ionomery

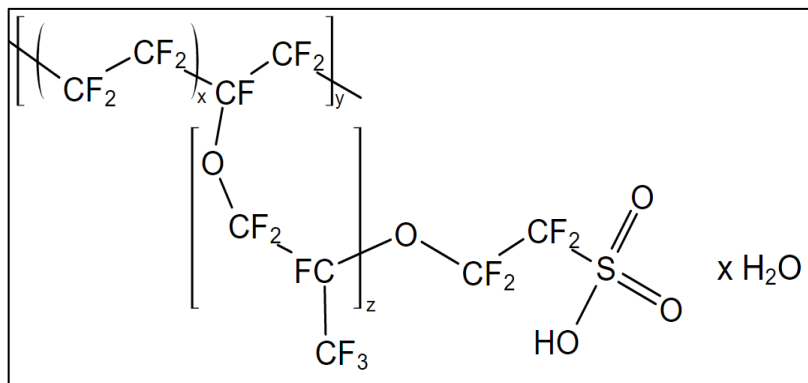
Tyto ionomery vychází ze základního řetězce polytetrafluorethylenu (PTFE). PTFE má stejnou strukturu jako etylén, akorát místo vodíkových atomů navázaných k páteřnímu řetězci jsou navázány atomy fluoru.



Obr. 12: Strukturální vzorec polytetrafluorethylenu.

Polytetrafluorethylen je nejpoužívanější fluorovaným polymerem, který se vyrábí emulzní radikálovou polymerací. Samostatný PTFE je odolný proti vysokým teplotám, má velmi nízký koeficient tření, dielektrickou konstantu. Vykazuje také chemickou inertnost. Mezi mechanické vlastnosti PTFE patří především rázová houževnatost, naopak pevnost v tahu, opotřebení a odolnosti proti tečení jsou nízké oproti jiným inženýrským plastům, proto se modifikuje a osahuje se požadovaných vlastností.[polzmer prop and applications]

Perfluorované polymery jsou skupinou pryskyřic na bázi kopolymerů tetrafluorethylenu a perfluorovaného vinyl etheru obsahující koncovou skupinu sulfonid – fluoridovou. S tímto prekurzorem je přiveden k reakci hydroxid sodný nebo draselný a ze sulfonid – fluoridové skupiny se stává sulfonová. Produkty, které byly vytvořeny v posledních 20 letech obsahují -COOH a -CF₂COOH skupiny jako alternativa k SO₃Na skupině. Fyzikální a elektrochemické vlastnosti jsou dány především poměrem komonomerů vstupujících do reakce. Hlavními výrobci těchto perfluorovaných ionomerů jsou DuPont™ se svým výrobkem Nafion® a Asahi Glass s výrobkem Flemion™

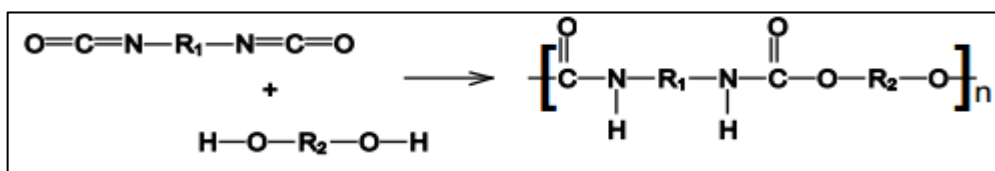


Obr. 13: Strukturální vzorec materiálu Nafion®.

Hlavní oblast použití perfluorovaných ionomerů jsou různé membrány k separaci iontů. K čištění vody v hutnickém průmyslu a také jsou využívány k výzkumu palivových článků v automobilovém průmyslu jako polymerní elektrolyty [8].

2.3.3 Polyuretanové ionomery

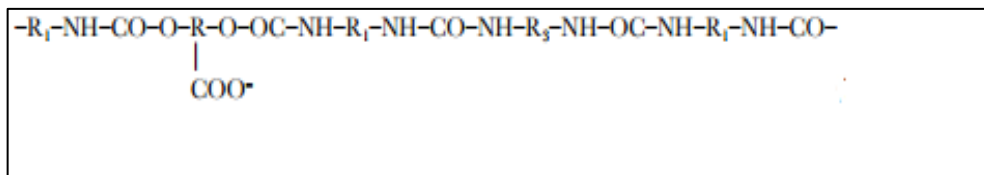
Základem vzniku polyuretanu je isokyanát, organická funkční skupina, která je schopna mnoha chemických reakcí. Reakce isokyanátů se dělí do dvou širokých kategorií, přičemž nejdůležitější kategorií je reakce zahrnující volné vodíky. Reakce isokyanátů s polyoly za vzniku polykarbonátů, je typu aktivní vodíkové. Aktivní skupiny při výrobě polyuretanu jsou hydroxylové skupiny na polyolu.



Obr. 14: Reakce popisující vznik polyuretanů.

Polyuretanové (PU) ionomery se skládají z lineárních polyuretanů nebo polyuretanů, které mají nižší hodnotu zesíťování a malé množství kyselých funkčních skupin, jako je COO^- nebo HSO_3^- , ve svých řetězcích.

Karboxylové skupiny, které tvoří hlavní prvky polyuretanových ionomerů se nacházejí v prvku R (viz obr), který je odvozen z nějakého přidaného substrátu např. dihydroxy kyseliny. Ale mohou být zavedeny v jiné části PU řetězce závislé, od chemické modifikace řetězce.



Obr. 15: Strukturá vzorec Polyuretanového ionomeru.

Kde: R1 – aromatický nebo alifatický zbytek odvozen od diisokyanátu.

R2 – alifatický zbytek odvozen od polyolu.

R3 – alifatický zbytek např. od diaminu.

Avšak struktura PU řetězce může být složitější, z důvodu toho, že do reakce mohou vstupovat různé materiály ale také na podmínkách při polyadiční reakci.

Podmínky způsobu reakce je zodpovědná za to, že PU makromolekuly mohou obsahovat také biuretanové skupiny, carbodiimidové skupiny nebo oxazolinové skupiny. Převážně vytvořených struktur je polárních. Ty přidávají charakter ke karboxylovým, urethanovým a esterovým skupinám, které jsou přítomny v ionomeru. Z tohoto důvodu se polarita stává velmi vysoká, a proto tyto materiály jsou lépe rozpustné ve vodě. Když PU ionomer není zcela rozpustný ve vodě, stává se z něj vodná emulze, ze které se následně stává polymerní gel. V tomto gelu mohou vzniknout interakce mezi funkčními skupinami a tím vliv na nadmolekulární strukturu PU ionomeru. Tyto problémy jsou rozhodující pro elektrické vlastnosti. Jako je elektrická vodivost, dielektrická konstanta. Využití těchto ionomerů je především v energetickém průmyslu jako přídavek do fotovoltaických článků, nebo jako dočasná pojiva keramických materiálů, nebo jako výplň golfových míčků [9].

3 SURLYN®

Surlyn® je kopolymer etylénu a kyseliny metakrylové, zesíťovaný kovovým kationtem, registrován firmou DuPont™ na začátku šedesátých let dvacátého století. Tento ionomer poly(ethylen-ko-metakrylové kyseliny) má stupeň neutralizace se zpravidla pohybuje od 20 % až do 80 %. Obsah metakrylové kyseliny je nízký přibližně do 15 mol%.

3.1 Příprava Surlynu®

Surlyn® se vyrábí pomocí radikálové kopolymerace, a to ethylenu a kyseliny metakrylové při vysokých tlacích.

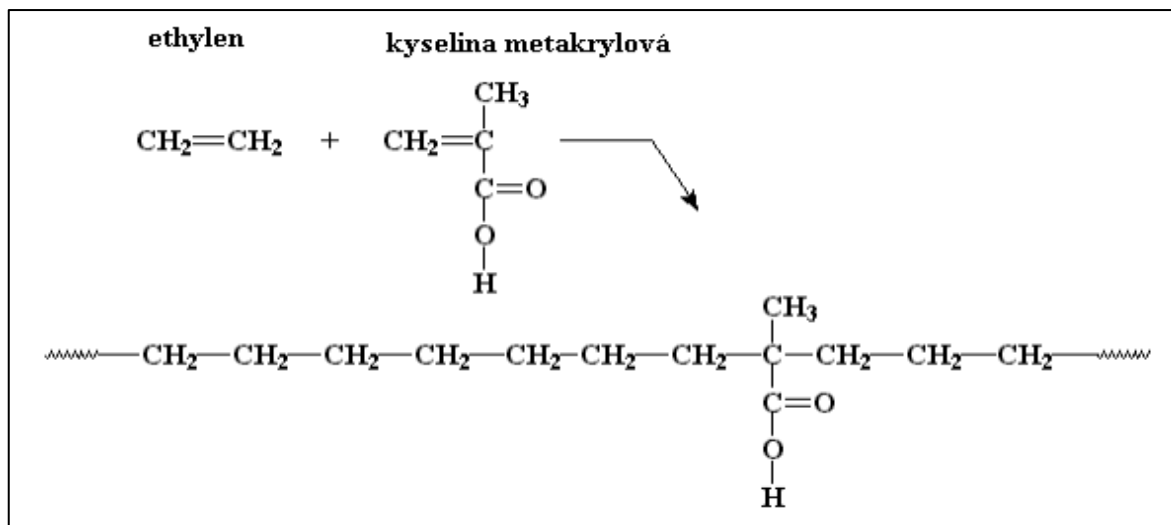
Kyselina metakrylová je vysoce reaktivní. Vysoká teplota polymerace ztěžuje kontrolu a řízení polymerace při vysoce koncentrovaných roztocích a může tak dojít k nekontrolovanému zesíťování řetězců. Proto by se měla kyselina metakrylová přidávat po malých objemových procentech [7]

Díky reaktivitě kyseliny metakrylové a probíhá začleňování této sloučeniny do řetězce polymeru v náhodném uspořádání. Následná neutralizace karboxylových skupin je provedena vhodným činidlem v roztoku kyseliny metakrylové nebo mícháním činidla s kopolymerem.

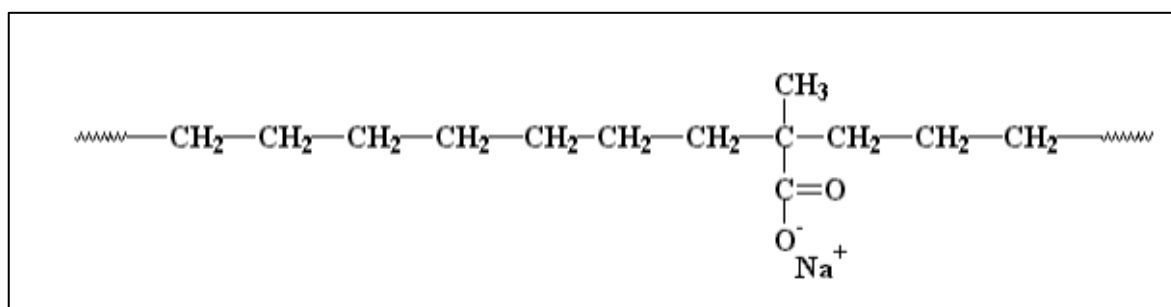
Neutralizací karboxylových skupin pomocí iontů má vliv na morfologické vlastnosti kopolymeru. V tomto kopolymeru se objevují struktury amorfni, krystalické a iontové clustry.

Amorfni oblasti způsobují u Surlynu® průhlednost tohoto kopolymeru. Iontové clustry obsažené v Surlynu působí převážně jako teplotně vratné příčné vazby, které mají značný vliv na viskoelastické vlastnosti polymeru.

Vznik ionomeru poly(etylen-*co*-metakrylová kyselina) probíhá tak, že nejprve reaguje kyselina metakrylová a ethylen za vzniku poly(etylen-*co*-metakrylová kyseliny). Následně přidáním hydroxidu sodného je za současného odštěpení vody získán výsledný produkt [7].



Obr. 16: Reakce ethylenu a kyseliny metakrylové.



Obr. 17: Zneutralizování kopolymeru E/MAA sodíkovým kationem.

3.2 Vlastnosti Surlynu[®]

Jelikož je Surlyn[®] čirý, využívá se k náhradě skla nebo v obalovém průmyslu, kde se potřebuje vidět na zabalený výrobek. Tento materiál je zároveň vysoce odolný proti poškrábání, chemikáliím a olejům.

Surlyn[®] může být všestranně tvarován do různých složitých tvarů, s různou tloušťkou. Při stejné průhlednosti a chemické odolnosti. následně může být dále upravován, a to barven matně, pokovován, zmatněn nebo naopak vyhlazen. Tyto vlastnosti jsou upřednostňovány v kosmetickém a parfumérském průmyslu [10].

- Vlastnosti:
 - Skleněný vzhled a barevně neutrální

- Permanentně matný nebo lesklý povrch
- Pocitově měkký hladký a hedvábný
- Nízká hustota 0.95
- Pružný
- Odolný vůči chemikáliím
- Houževnatý
- Otěruvzdorné
- Zpracovatelské vlastnosti
 - Neviditelný vtok na pohledové části
 - Velmi úzké ústí vtoku při vytlačování
 - Žádné oslabení materiálu v okolí ústí vtoku (gate blush)
 - Bez viditelných defektů (bubliny, stokové čáry, jetting)
 - Vstřikování tlustostěnných výrobků (až do 50 mm)
 - Vstřikování při 180 °C

Tabulka 1: Obecné vlastnosti materiálu Surlyn[®].

Vlastnosti	Hodnota	Testovací metoda
Hustota (g/cm³)	0,94 – 0,97	ASTM D 792
Tvrдость (Shore D)	36 – 68	ASTM D 2240
Younguv modul	4,3 – 75	ASTM D 790
Pevnost v tahu	2,3 – 5,4	ASTM D 638
Prodloužení při přetržení	285 – 770	ASTM D 638
Index toku taveniny	0,7 – 20	ASTM D 1238
Bod měknutí dle Vicata	47 – 74	ASTM D 1525-70
Bod tání	70 – 100	DSC
Bot tuhnutí	38 – 75	DSC

3.3 Typy Surlynu[®]

Jak bylo psáno výše, Surlyn[®] se značí za jménem číslovkou. Číslovka značí oblast použití, vlastnosti materiálu a způsob zpracování. Způsob zpracování může být vstřikováním, extruzí, koextruzí nebo vyfukováním od toho se liší i vlastnosti Surlynu[®], které jsou tak dělány na míru procesu

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti pro různé typy materiálu Surlyn[®].

Materiál	Surlyn [®] 8940	Surlyn [®] PC-2200	Surlyn [®] 1650	Surlyn [®] 9950
Iont	Na	Na	Zn	Zn
Hustota [g cm ⁻³]	0,95	0,97	0,94	0,96
ITT [g/10 min]	2,8	12	1,8	5
Teplota tání [°C]	94	83	97	87
Zpracování (doporučené)	Vstřikování / extruze	Vstřikování	Vyfukování	Vstřikování / extruze

Surlyn[®] pro vstřikování

Surlyn[®] pro vstřikování je označen za svým jménem kromě číslovky označen i PC. Tento materiál Surlyn[®] PC je využíván hlavně pro lisování lahví a sklenic do složitých tvarů. Tato vlastnost je vhodná pro výrobky, které jsou estetické. Vyrábí se tak vnitřní a vnější tvary nádobek,

Surlyn[®] PC se používá pro vstřikování kosmetických lahvíček, uzávěrů a misek na krémy.

Procesními podmínkami můžeme dosáhnout různých designových prvků, které u skla nedosáhneme. Jedná se především u lehké zbarvení materiálu, částečná průhlednost, kombinace vzorů matných a lesklých částí [11].

Vlastnosti:

- Vysoký lesk
- Výrobky příjemné na omak
- Odolnost proti poškrábání (nemusí se dále povrchově upravovat)
- Vynikající chemická abraze a odolnost

Surlyn® pro výtlačné vyfukování a vyfukování:

Vyfukováním se převážně vyrábějí láhve a fólie. Pomocí tohoto materiálu se může vytvářet průhledné, neprůhledné, jednovrstvé nebo vícevrstvé lahve pro kosmetiku. A to zejména lahví pro šampóny a krémy.

Pomocí výtlačného vyfukování, se může vytvářet různé povrchové struktury. Pokud bude forma vysoce vyleštěná dosáhneme vysoce lesklého povrchu. Při lehce zdrsňené formě se dá dosáhnout matného nebo polo-matného vzhledu. Tuhou nebo pružnou strukturu [12].

Vlastnosti vícevrstevných obalů:

- Vysoce lesklý povrch
- Odolný proti oděru a poškrábání
- Teplý a příjemný omak
- Vysoká chemická odolnost
- Dobrá stlačitelnost a pružnost

Vlastnosti jednovrstevných obalů:

- Výborná transparentnost
- Stlačitelnost
- Dobrá tuhost a pružnost
- Lepší vyprazdňování lahví a dávkování
- Dobré a bariérové vlastnosti (vlhkost, plyn)
- Chemická odolnost

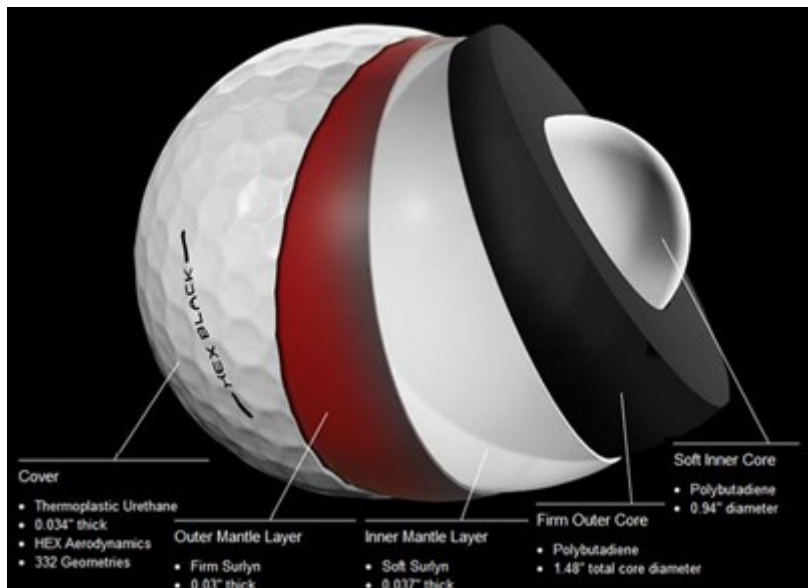
Surlyn® pro výrobu golfových míčků:

Jelikož Surlyn® má velmi dobré fyzikálně-mechanické vlastnosti je využíván i ve sportu a to především při výrobě golfových míčků. Surlyn® se využívá k výrobě vnitřní části pláště a vnější části pláště míčku. Každá tato vrstva má jiné vlastnosti. Vnitřní vrstva je měkkší na rozdíl od vnější, která je mechanicky více odolná [13].

Vlastnosti:

- Odolnost
- Vysoká tvrdost
- Široký rozsah tuhosti

- Oděru-vzdornost



Obr. 18: Schéma vrstev s nejčastějším materiálem při výrobě golfového míčku.

Surlyn® pro balení léků:

Surlyn® je tvářen za tepla do folií pro balení lékařských a zdravotnických nástrojů, přístrojů, které vyžadují sterilizaci.

Při balení lékových forem je důležité, aby blister byl všude stejnoměrně tlustý, a to i v rozích, kde tvářením může docházet k tenčení materiálu, tvorbě bublin a tak i následném znehodnocení obsahu [14].

Při použití procesu tvářením za tepla vykazuje tyto vlastnosti:

- Pohlcování infračerveného záření a tím rovnoměrné rozložení teploty
- Vysoká pevnost taveniny při teplotě tvářením
- Nízká krystalinita

3.4 Komerční využití

Jak bylo psáno v předchozí kapitole Surlyn® je amorfnní polymer, který se využívá v oblastech kde je potřeba vidět obsah výrobku, nebo jako ochranná vrstva.

- **Balení pro kosmetický průmysl**

Vlastnosti, které předčí sklo, především váha, křehkost a možnost tvarovat do různých tvarů, dělá Surlyn® předním materiálem pro výrobu balení pro kosmetický průmysl. Zejména lahvičky pro parfémy, které mohou být jak tenkostěnné, tak i tlustostěnné s různou texturou povrchu. Mohou se vstříkovat různě složité geometrické tvary, tak aby zaujmuly zákazníka a následně si produkt koupil. Další významnou výhodou oproti sklu, je teplý omak oproti sklu [15,18].



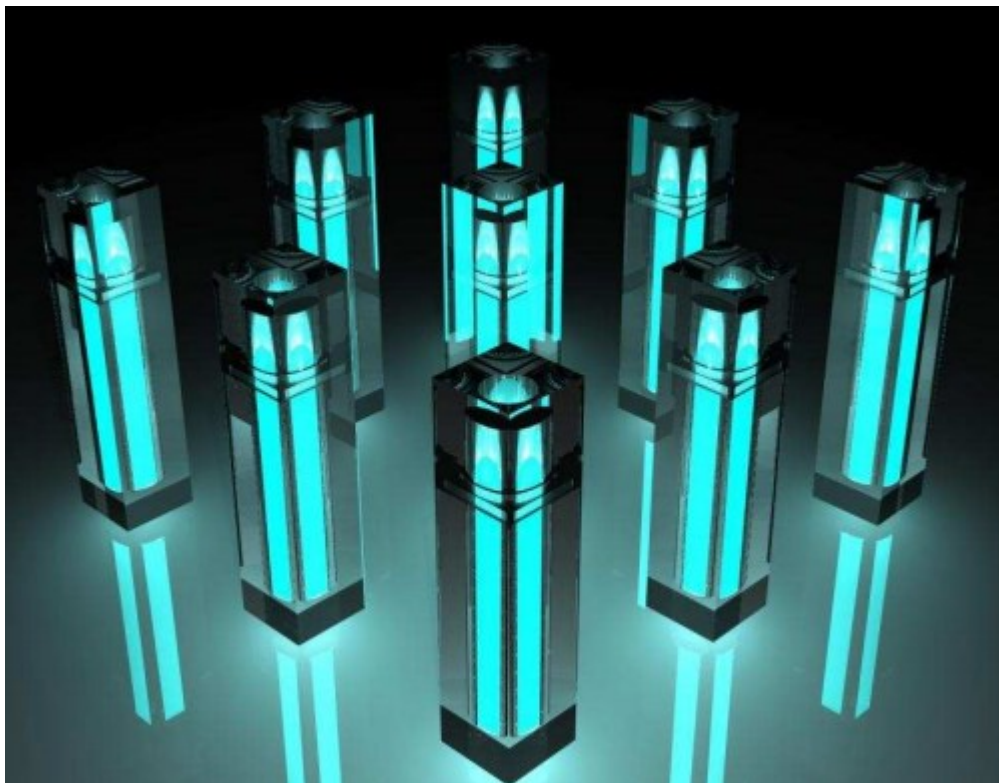
Obr. 19: Výrobky z materiálu Surlyn® - kosmetický průmysl.

- **Elektrický a elektrotechnický průmysl**

Materiál Surlyn® se využívá i v elektrickém průmyslu, a to především ve fotoelektrických solárních kolektorech. Tento kolektor je složen z více materiálu především z materiálu So-

lamet[®], také od firmy Du Pont[™], která je především na přední vodivou stranu a zadní pokovovanou. Surlyn[®] se zde využívá především jako pouzdro pro celý fotovoltaický panel. Pouzdro fotovoltaického panelu by mělo být odolné proti mechanickému poškození, dobře adhezivní ke sklu, trvanlivé a odolné vůči UV záření a povětrnostním podmínkám. Pomocí aditiv v materiálu Surlyn[®] se toho dosáhne.

Další inovativní využití tohoto materiálu je ve elektroluminiscenčních materiálech, kde Surlyn[®] tvoří ochranou transparentní vrstvu. Surlyn[®] má polární charakter a tím umožňuje bezproblémovou funkčnost elektroluminiscenčního inkoustu [15,18].



Obr. 20: Výrobky z materiálu Surlyn[®] - elektrotechnický průmysl.

- **Obalová technika**

Fólie z materiálu Surlyn[®] je jednou z vrstev vícevrstevných fólií používané k balení potravin. Hlavním důvodem je zdravotní nezávadnost, svařitelnost i když je povrch fólie mastný, adheze k mastným výrobkům, průhlednost a nepropustnost plynů, především kyslíku. Tím je zaručena trvanlivost výrobku. Vícevrstvé fólie na balení masa mohou jako bariérové vrstvy využít například Polyamid, EVOH (kopolymer poly(ethylen-vinyl-alkoholu)) a vrstvu fólie ze Surlynu[®].

Pro balení suchých potravin jako jsou obiloviny je to vrstva: HDPE-HDPE- Surlyn®.

Sáčky na prášek k rozmíchání ve vodě (sachet): lak – potisk – papír – HDPE – Hliníková fólie – Surlyn® [15].



Obr. 21: Výrobky z materiálu Surlyn® - obaly.

Dalším výrobkem balící techniky je obal zvaný Cold packing neboli Airliner®. Jde o určitou náhradu polystyrenových obalů. Tento obal je rozdělen do komor z pokoveného Surlynu® ve kterých je inertní plyn, který má jak tlumící účinky proti nárazům, tak i zachovává teplotu uvnitř balení. Dobrým termickým vlastnostem je docíleno tím, že komory jsou uspořádány do tvaru pláště. Nejen, že to zabraňuje teplotnímu přenosu tak i po vypuštění plynu se stává obal skladný [15,18].



Obr. 22: Výrobky z materiálu Surlyn® - Cold packing, Airliner®.

4 CHARAKTERIZAČNÍ METODY

V této kapitole budou přiblíženy měřicí přístroje a jejich veličiny, ať už fyzikálních tak i mechanických. Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie se sledují fázové přechody materiálu, díky nimž se dají určit charakteristické teploty. Pomocí těchto teplot následně zjistit kdy materiál degraduje či se taví. Viskoelastické vlastnosti zase určují teplotní rozsah oblasti použití, tak aby si zachoval dané zpracovatelské vlastnosti. Pomocí tahových zkoušek zase zjistíme mechanické vlastnosti daného materiálu, což je rozhodující pro oblast použití materiálu. Pomocí optických vlastností zase propustnost světla, která je důležitá u obalových materiálů, nebo u náhrad skla.

Tato kapitola slouží jako opěrný bod praktické části této diplomové práce, jelikož se budou vybranými metodami vyhodnocovat vlastnosti materiálu.

4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) sleduje účinky fázových přechodů nebo chemické reakce jako funkci teploty. V DSC je rozdílný tepelný tok ke vzorku a referenčnímu vzorku při téže teplotě zaznamenána jako teplotní závislost. Teplota vzorku i referenčního vzorku je ohřívána konstantní rychlostí. Jelikož DSC je měřena při konstantním tlaku, tepelný tok je ekvivalentní k změně entalpie.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dQ}{dT} = C_p$$

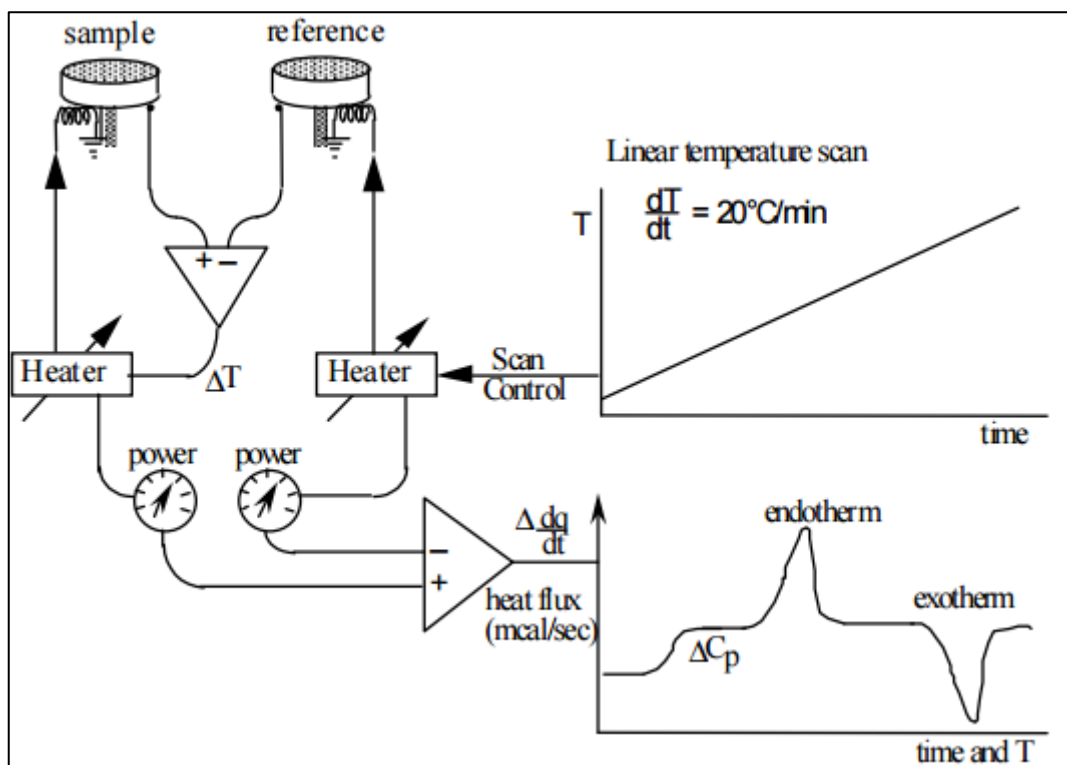
DSC sleduje tepelný tok, který je potřeba k udržení nulového rozdílu teplot mezi vzorkem, který se zkoumá, a referenčním vzorkem v závislosti na teplotě nebo času. Vyhodnocením této metody je křivka, ve které jsou patrné charakteristické teploty jako je teplota tání, skelného přechodu, krystalinity, kontrola vyžhání nebi vytvrzení [17].

Tabulka 3: fázové přechody a jejich termické projevy [17].

	Fyzikální procesy		Chemické procesy	
	Endotermní	Exotermní	Endotermní	Exotermní
Tání	x		dehydratace	x
krystalizace		x	degradace	x
odpařování	x		oxidační degradace	x
sublimace	x		redoxní reakce	x
teplota skelného přechodu	posun		polymerizace	x

Vzorek o hmotnosti 10 – 300 mg se umísťuje do speciální pánvičky, která se uzavře v lisu v kapsli. Tato kapsle je především z hliníku, zlata, stříbra ale i ocele. Vzorek v pánvičce je umístěn na rotační podavač přístroje a ten si sám podá vzorek do tepelné komůrky, kde začne ohřívání podle nadefinovaného teplotního profilu. V komůrce může cirkulovat inertní plyn, aby nedošlo k degradaci materiálu.

Při nastavování teplotního profilu se dá nastavit, jakou rychlostí se má daný vzorek ohřívát a na jakou teplotu, popřípadě setrvání na této teplotě či počet opakování jednotlivých cyklů.



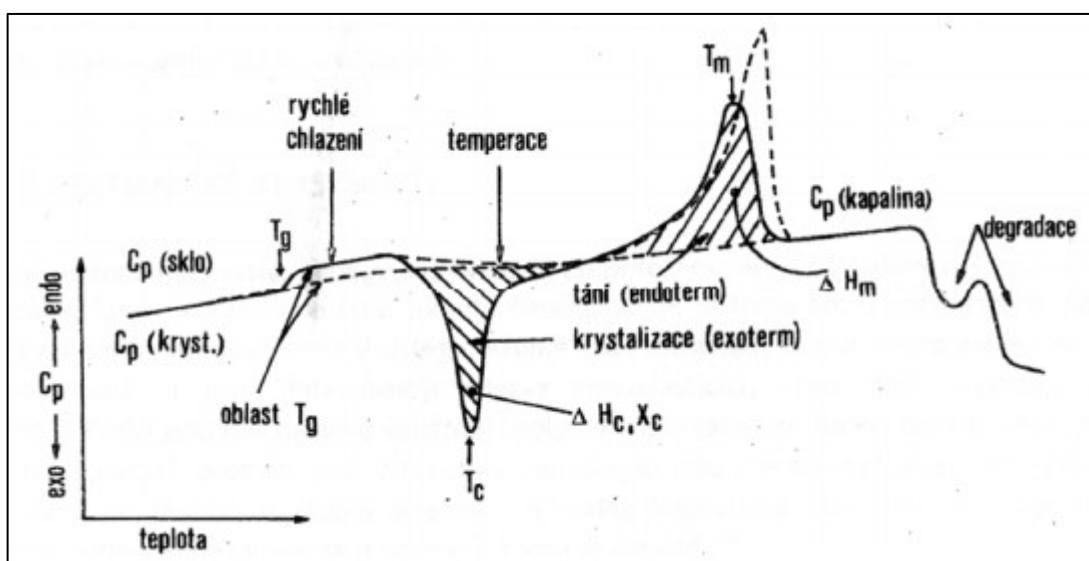
Obr. 23: Princip měření DSC.

Zkušební i referenční vzorek jsou zahřívány stejnou rychlostí tak aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřeba udržení izotermních podmínek mezi vzorky v závislosti na čase anebo na čase. Pokud se tepelná kapacita sníží, dochází k exotermnímu procesu, když naopak tepelná kapacita vzrůstá, dochází k endotermnímu procesu vzorku, v závislosti na tyto podmínky se bude zvyšovat nebo snižovat dodávané teplo danému vzorku.

Mezi typické oblasti využití DSC patří [17]:

- Skelné přechody – reverzibilní změna amorfni části polymeru z nebo do viskózní nebo kaučukovitého stavu. Teplota skelného přechodu je velmi důležitá pro amorfni materiály, je to totiž ukazatel stability. Takto může být DSC použito pro stanovení krystalinity vzorku.
- Teplota tání – je to přechod z krystalické pevné látky do kapalného nebo viskoelastického stavu. Entalpie tání je tepelná energie potřebná pro tavení, tedy odbourávání krystalické mřížky. Podle píku teploty tání se dá poznat složení krystalické fáze. Tím se dají stanovit příměsi ve vzorku, pokud to nebude čistý materiál.
- Teplota krystalizace

Díky tomu, že každý polymerním materiál má fázové přechody specifická, využíváš se DSC především k identifikaci neznámých vzorků polymerů.

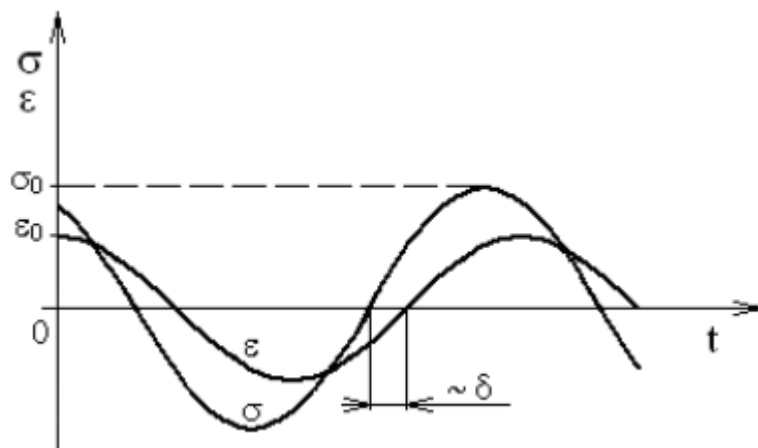


Obr. 24: Křivka pro polymer vyhodnocena pomocí DSC[17].

4.2 Viskoelastické vlastnosti

Viskoelastická určuje oblast materiálů, které se nachází mezi ideálně elastickými a viskózními materiály. U viskoelastického materiálu se část mechanické energie při harmonickém namáhání využije při odlehčení materiálu zbytek se disipuje. Napětí v tomto materiálu předbíhá poměrnou deformaci o určitý fázový posun, který je mezi těmito veličinami v intervalu $\delta = (0, \pi/2)$.

Evaluace viskoelastických vlastností je velice citlivá analýza k hodnocení mechanické odezvy chování materiálu v pevné či kapalné fázi, který je podroben oscilačnímu napětí. Mechanické chování je vyjádřeno dynamickým komplexním modulem, který se dělí na imaginární část (dynamický ztrátový modul) a reálnou část (konzervativní modul pružnosti) a následně jejich poměrem nazvaným činitelem vnitřního tlumení. Typické hodnoty dynamického modulu pro polymery se pohybuje od $10^6 - 10^5$ MPa v závislosti na typu polymeru, teploty a frekvenci. Dynamická mechanická analýza odděluje elasticitu a viskozitu na dva nezávislé procesy [19].



Obr. 25: Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů.

- **Komplexní modul pružnosti**

Komplexní modul pružnosti charakterizuje materiál. Je to poměr fázorů mechanického napětí σ a relativní deformace ε .

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$$

Kde ω je úhlová frekvence. Výše zobrazená rovnice, která popisuje časovou závislost napětí při opakujícím se namáhání, lze zapsat do následujícího tvaru:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) = \sigma_0 \cdot \cos \delta \cdot \cos(\omega t) - \delta_0 \cdot \sin \delta \cdot \sin(\omega t)$$

$$\sigma = \delta_0 \cdot \cos \delta \cdot \cos(\omega t) + \delta_0 \cdot \sin \delta \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

A následně zjednodušit:

$$\sigma = G' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) + G'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

G' je označena jako reálná složka komplexního modulu pružnosti v tahu materiálu. Reálná složka komplexního modulu pružnosti určuje energii, která se transformuje za jednotku času mezi elastickou a setrvačnou složku energie beze ztrát v tělese.

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta ,$$

Imaginární složkou G'' komplexního modulu pružnosti v tahu se vyjadřuje ztrátový činitel neboli tlumící vlastnosti materiálu. Ztrátový modul pružnosti vyjadřuje energii, která se přemění při harmonickém mechanickém zatěžování o určité frekvenci přemění na teplo za jednotku času.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta ,$$

Pokud se reálná a imaginární složka komplexního modulu sečte vyjádří se tak komplexní modul pružnosti neboli Youngův modul pružnosti.

$$G^* = G' + iG''$$

Reálná složka komplexního modulu charakterizuje tedy pevnost materiálu, kdežto imaginární složka tlumící vlastnosti materiálů[19].

- **Činitel vnitřního tlumení**

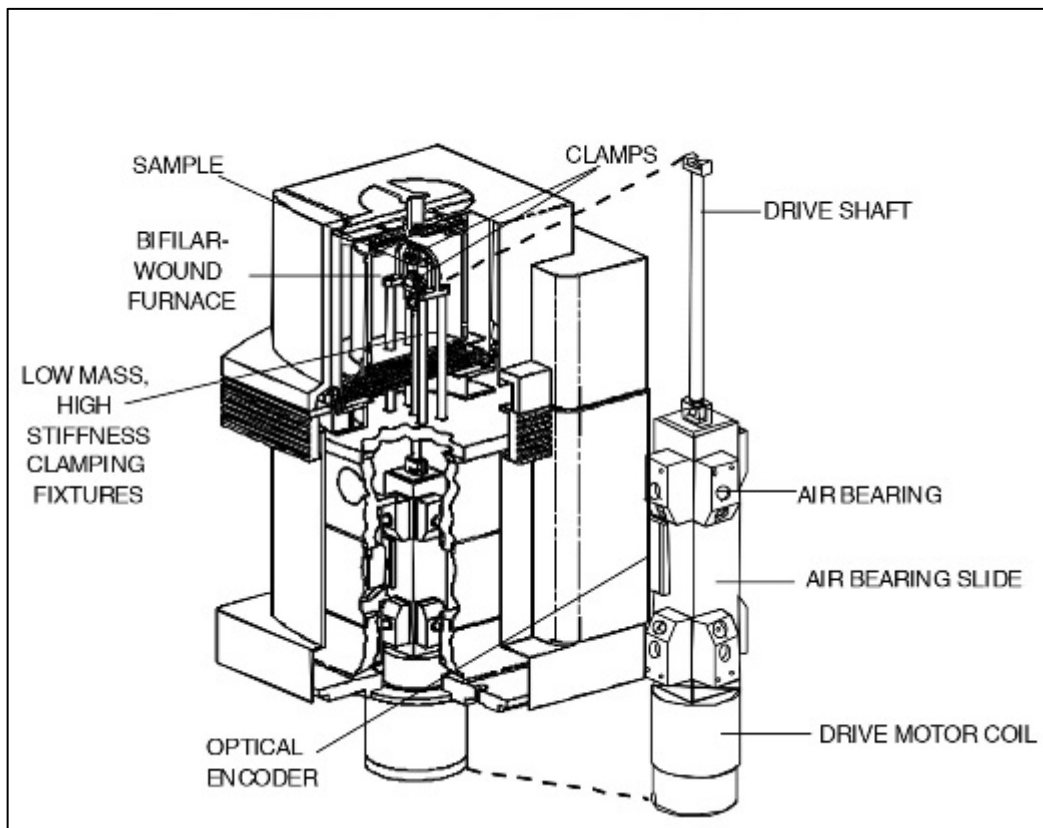
Činitel vnitřního tlumení je poměr složky imaginárního komplexního modulu pružnosti a reálné složky komplexního modulu pružnosti. Slouží především k popisu materiálů z hlediska schopnosti tlumení mechanických vibrací.

$$\eta = \frac{G''}{G'} = \tan \delta$$

Při nižších hodnotách fázového posuvu, kdy $\delta \rightarrow 0$ převažují elastické vlastnosti. Zatímco pokud hodnoty fázového posuvu jsou vyšší $\delta \rightarrow \pi/2$ převažují tlumící vlastnosti viskoelastického materiálu [19].

4.2.1 Charakterizace pevné fáze pomocí dynamické mechanické analýzy (DMA)

Přístroj na měření dynamické mechanické analýzy se skládá z několika částí. Nejdůležitější z nich jsou dvě rovnoběžná ramena, která jsou vyvážena a uložena na speciálních čepech blízko středu ramen. Čepy, na kterých jsou ramena přichycena jsou torzní pružiny. Mezi ramena se do držáků upíná vzorek, který svou geometrií a působící rezonanční frekvencí tvoří rezonanční systém. Celé zařízení je umístěno v temperované komoře. V této komoře se dá provádět měření jak už při izotermní teplotě, tak i při změně teploty. Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty o stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku.



Obr. 26: Popis přístroje DMA.

Pomocí DMA se může charakterizovat polymerní materiál v závislosti na modulu a ztrátového úhlu na teplotě, popřípadě i na čase. Tím popisuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají vliv na zpracování a použitelnosti výrobku [17,20].

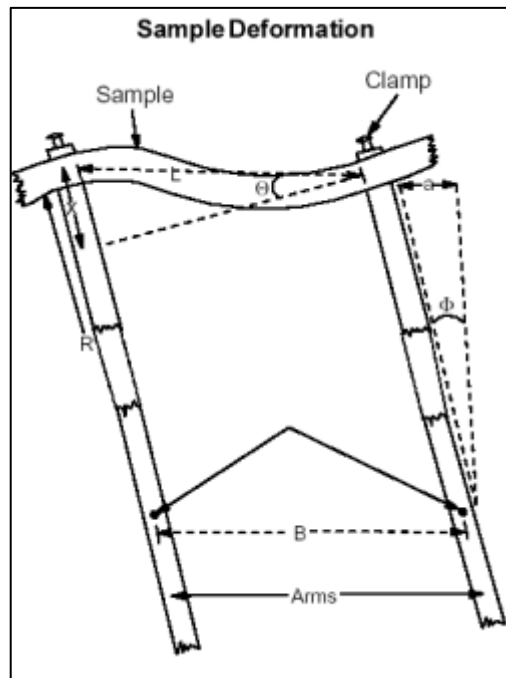
Měřící uspořádání:

- Měření v tlaku
- Měření v tahu
- Smyk v sendvičovém uspořádání
- Tříbodový ohyb
- Dvojitý vetknutý nosník
- Jednoduchý vetknutý nosník

Použití DMA:

- Teplota skelného přechodu, bodu měknutí a tání
- Mechanických ztrát materiálu
- Tečení metodou krípu

- Stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesítní
- Tepelnou stabilitu



Obr. 27: Příklad deformace vzorku ve smyku [20].

4.2.2 Charakterizace kapalné fáze pomocí analýzy reologických vlastností

Reologie je věda o deformaci a toku látek, k tomu abychom mohli měřit viskozitu tavenin, je potřeba přístroje viskozimetru.

Viskozitu můžeme rozdělit na dynamickou a kinematickou.

Dynamická viskozita je viskozita kapaliny vystavená mezi dvěma rovnoběžnými deskami z nichž je jedna stacionární a druhá pohyblivá ve své rovině rovnoměrným přímočarým pohybem definována Newtonovou rovnicí:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

kde:

τ - smykové napětí [Pa]

η - dynamická viskozita [Pa s]

$\dot{\gamma}$ - rychlost smykové deformace [s^{-1}]

Kinematická viskozita je podíl dynamické viskozity a hustoty měrné kapaliny. Polymery mají vysokou viskozitu a ve svých tokových vlastnostech se nepodřizují Newtonovu zákonu. Závislost napětí na rychlosti smykového napětí se vyjadřuje:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n$$

kde:

- τ - smykové napětí [Pa]
- η - dynamická viskozita [Pa s]
- $\dot{\gamma}$ - rychlost smykové deformace [s^{-1}]
- n - neneutonský koeficient

viskozita v závislosti na rychlosti smykové deformace může klesat (pseudoplastické chování), nebo vzrůstat (dilatantní chování).

Viskozimetry se mohou dělit dle typu geometrie:

- **Válec – válec**

Je tvořen válcovou nádobou, ve které se otáčí menší ponořený válec ponořený do kapaliny

- **Kužel – deska**

Je tvořen stacionární deskou a kuželem o velmi malém úhlu. Smykové napětí je vyvoláno mezi deskou a kuželem.

- **Deska – deska**

Smykové napětí je vyvoláno mezi dvěma deskami, které oscilují proti sobě v opačném směru.

- **Kapilární viskozimetr**

Smykové napětí je vyvozeno v kapiláře, kde působí tlak vyvolaný vnější silou [21].

4.3 Index toku taveniny (ITT)

Index toku taveniny udává množství taveniny v gramech (MFR) nebo cm^3 (MVR), které proteče vytlačovacím plastometrem za 10 minut při předepsaných podmínkách zkoušky dle normy ČSN EN ISO 1133. ITT udává pouze jeden bod a tokové křivce.

MVR a MFR jsou závislé na smykové rychlosti. Při této zkoušce jsou smykové rychlosti menší než ve skutečném procesu. Proto se tyto metody používají při kontrole kvality vstupního materiálu.

Rozlišujeme:

- **Hmotnostní index toku taveniny MFR** [$g / 10min$] – melt mass-flow rate

$$MFR_{(T,m_{nom})} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t}$$

Kde:

- T - zkušební teplota taveniny [$^{\circ}C$]
 m_{nom} - nominální zatížení [kg]
 m - průměrná hmotnost odřezků [g]
 t_{ref} - referenční čas [s] (10 min = 600 s)
 t - Interval odřezávání [s]

- **Objemový index toku taveniny MVR** [$cm^3 / 10min$] – melt volume-flow rate

$$MVR_{(T,m_{nom})} = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l}{t} = \frac{427 \cdot l}{t}$$

Kde:

- S - průměrný průřez pístu válce [cm^2] (= 0,711 cm^2)
 l - stanovená vzdálenost, kterou píst urazí, nebo průměrná hodnota jednotlivých měření vzdáleností [cm]

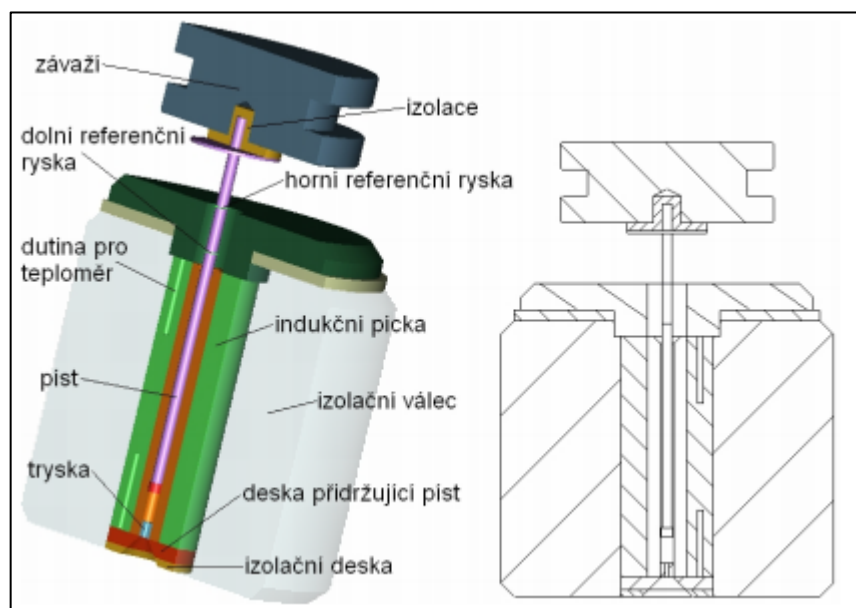
díky indexu toku taveniny můžeme poměrně rychle stanovit tokové vlastnosti taveniny. Jedná se avšak o orientační hodnotu.

Objemový index toku taveniny je vhodný pro porovnání plněných a neplněných termoplastů. Ale nelze tuto metodu použít pro materiály, při kterých reologické chování ovlivňují jevy jako hydrolyza, kondenzace, síťování [22].

4.3.1 Části kapilárního reometru:

- **Válec** – je upevněný ve svisle poloze a vyrobený z materiálu, který je odolný vůči otěru a korozi za vyšších teplot. Materiál pláště válce musí být inertní vůči zkoušenému materiálu. Délka válce se pohybuje od 115–180 mm a vnitřní průměr je $9,550 \pm 0,025$ mm [22].

- **Ocelový píst** – pracovní délka pístu musí být minimálně rovna délce válce. Hlava pístu má přesně definované rozměry dle normy, a průměr pístu je 9 mm. V horní části pístu je prstýnek, který drží snímatelné závaží. Závaží musí být tepelně izolováno od pístu, aby nedocházelo k ochlazování pístu a tím zkreslení výsledků. Na pístu jsou vyznačeny rysky vzdáleny od sebe 30 mm [22].
- **Závaží** – Závaží se musí poskládat tak, aby výsledný součet závaží i pístu odpovídal nominálnímu zatížení dané polymerní taveniny [22].
- **Tryska** – je vyrobená z karbidu wolframu nebo tvrzené oceli o délce $8,000 \pm 0,025$ mm, a nejčastěji o nominálním průměru $2,095 \pm 0,005$ mm. Průměr trysky závisí na druhu polymeru [22].



Obr. 28: Popis částí plastometru.

4.4 Tahová zkouška

Tahová zkouška patří k jedněm ze základních vyhodnocovacích metod mechanických vlastností materiálu. Provádí se tak, že zkušební těleso se natahuje v jednom směru definovanou rychlostí do okamžiku, než se těleso poruší nebo do okamžiku kdy se napětí nebo deformace dosáhne předem zvolené hodnoty.

4.4.1 Veličiny:

- Počáteční měřená délka – L_0 – počáteční vzdálenost ve střední části zkušebního tělesa.
- Tloušťka – h – menší počáteční rozměr pravoúhlého průřezu ve střední části zkuš. tělesa.
- Šířka – b – větší počáteční rozměr pravoúhlého průřezu ve střední části zkuš. tělesa
- Průřez – A – součin původní tloušťky a šířky zkušebního tělesa
- Zkušební rychlost – v – rychlost oddalování čelistí
- Napětí – σ – normálová síla vztažená na jednotku plochy původního průřezu měřené délky.
- Napětí na mezi kluzu – σ_y – napětí při poměrném prodloužení na mezi kluzu.
- Mez pevnosti – σ_m – napětí při prvním lokálním maximu pozorovaném v průběhu tahové zkoušky.
- Napětí při x % prodloužení – σ_x – napětí, při kterém dosáhne prodloužení zadané hodnoty x , vyjádřené v procentech,
- Napětí při přetržení – σ_b – napětí, při kterém dochází k přetržení zkušebního tělíska.
- Poměrné prodloužení – ε – zvětšení délky vztažené k počáteční měřené délky.
- Poměrné prodloužení na mezi kluzu – ε_y – první výskyt zvětšení poměrného prodloužení v tahové zkoušce bez zvýšení napětí.
- Poměrné prodloužení při přetržení – ε_b – poměrné prodloužené při posledním zaznamenaném bodu před snížením napětí na hodnotu menší nebo rovnou 10 % meze pevnosti, jestliže dojde k přetržení bez meze kluzu.
- Poměrné prodloužení na mezi pevnosti – ε_m – poměrné prodloužení při kterém je dosaženo meze pevnosti.
- Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení – ε_{tb} – jmenovité poměrné prodloužení u posledního zaznamenaného bodu před poklesem napětí na hodnotu menší nebo rovnou 10 % meze pevnosti, pokud dojde k přetržení po mezi kluzu.
- Modul – E_t – směrnice křivky napětí/poměrné prodloužení.
- Poissonův poměr – μ – negativní poměr přírůstku poměrného prodloužení $\Delta\varepsilon_n$ v jedné ze dvou os kolmých ke směru protahování k odpovídajícímu přírůstku poměrného prodloužení $\Delta\varepsilon_l$ ve směru protahování, v lineární části deformační křivky oproti normálové.

4.4.2 Průběh deformace zkušební tělesa:

Po zatížení se začne zkušební těleso deformovat a v tomto důsledku začne měnit i své rozměry.

Prodloužením zkušební tělesa se mění jeho původní délka a tuto změnu nazýváme poměrné prodloužení

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

Při zvyšování prodloužení zkušební tělesa dochází také k poměrnému zkrácení šířky a tloušťky zkušební tělesa.

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta b}{b_0}, \quad \varepsilon_h = \frac{\Delta h}{h_0}$$

Vztah mezi poměrným prodloužením a zkrácením se nazývá Poissonův poměr, který

$$\mu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_L} = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_L}$$

charakterizuje změnu objemu protažením. Pokud se objem tělesa během zkoušky nemění tak Poissonův poměr μ nabývá hodnoty 0,5. V mnoha případech se průřez zmenšuje méně než odpovídá protažení, čímž narůstá objem a hodnoty Poissonova poměru klesají.

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_0} \sim (1 - 2\mu) \frac{\Delta L}{L_0}$$

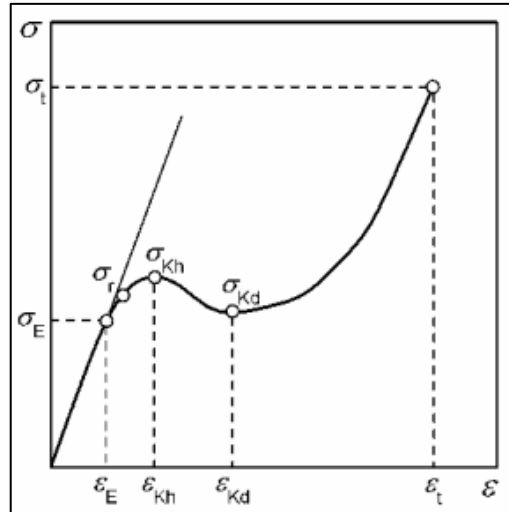
Poměrné prodloužení se vyjadřuje také v procentech jako protažení. A z toho je poté

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

definována tažnost neboli mezní hodnota deformace.

$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

Kde: L_t – délka zkušební tělesa při přetržení.



Obr. 29: Tahová křivka.

Elastické chování materiálu v oblasti malých deformací se dá popsat Hookovým zákonem, popisující vztah mezi napětím a deformací, které jsou navzájem v přímé úměře. Konstantou úměrnosti je modulu pružnosti E tzv. Youngův modul. Hodnota modulu pružnosti se

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad [Pa]$$

stanovuje z tahových křivek v lineární oblasti závislosti napětí na deformaci. Čím vyšší je hodnota modulu pružnosti tím je vyšší tuhost materiálu.

Tahová křivka má několik důležitých bodů, které nám popisují chování zkoušeného materiálu.

Bod na křivce, kde končí Hookovské chování se označuje jako mez úměrnosti a je vyjádřena smluvním napětím

$$\sigma_E = \frac{F_E}{A_0} \quad [Pa]$$

S rostoucím zatížením dochází k zakřivení tahové křivky, ve kterém se nachází bod označovaný jako mez pružnosti, kdy je deformace ještě vratná.

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad [Pa]$$

Za tímto bodem dochází při zvýšení napětí k velké deformaci a nastává plastická – nevratná deformace zvaná mez kluzu. Pokud za tímto bodem dojde k poklesu napětí je označován jako horní mez kluzu, zatímco minimum pokračující křivky jako dolní mez kluzu.

$$\sigma_K = \frac{F_K}{A_0} [Pa], \quad \sigma_{Kh} = \frac{F_{Kh}}{A_0} [Pa], \quad \sigma_{Kd} = \frac{F_{Kd}}{A_0} [Pa]$$

Za dolní mezí kluzu se zvyšuje napětí až do maxima, kdy dochází k přetržení zkušebního tělesa.

Mez pevnosti tahu se definuje jako napětí potřebné k přetržení zkušebního tělesa vztažené na původní průřez. K výpočtu se používá maximální hodnota síly, i když k přetržení dochází při nižším napětí [23].

$$\sigma_t = \frac{F_{max}}{A_0} [Pa]$$

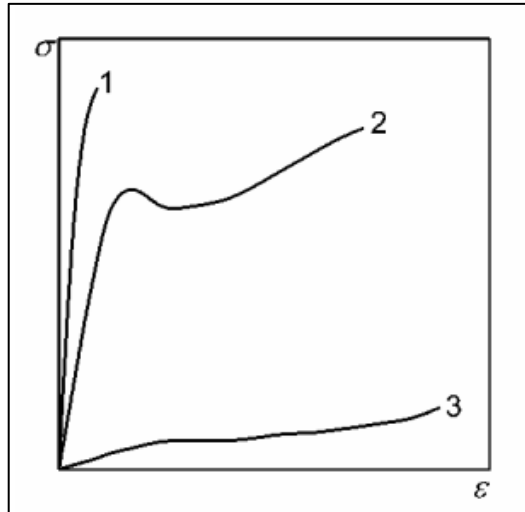
4.4.3 Tvary tahových křivek

Pomocí typických průběhů tahových křivek můžeme učit o jaké materiály se jedná jestli o tvrdé (1), plastické (2) materiály nebo elastomery (3) obr.30.

První (1) křivka zobrazuje materiály tvrdé a elastické, které mají vysokou pevnost a malou tažnost. Tyto materiály se prezentují tím, že jsou málo houževnaté a lom je křehký. Jsou to především kovy, sklo, PMMA, pryskyřice ...

Materiály, které představuje křivka 2 z obr.30 se označují jako materiály s plastickým chováním. Počátek mají lineární jako tuhé materiály, ale mají větší plastickou oblast, ve které se objeví horní mez kluzu. Poté dochází ke snižování napětí. Při následném působení napětí dochází k tažení materiálu a tím i k orientování makromolekulárních řetězců. Materiál se přetrhne až při několikanásobném protažení. Dále první část křivky 2, popisuje chování u plastického materiálu, kdy je horní mez kluzu také hodnotou meze pevnosti v tahu.

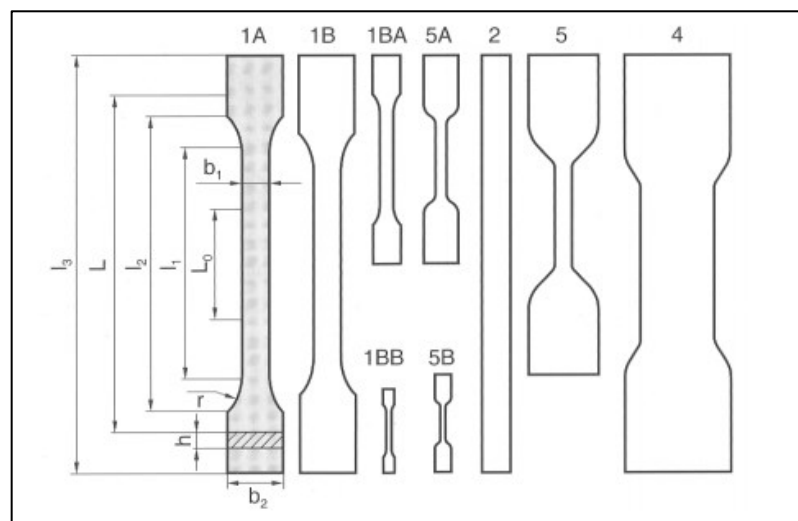
Křivka 3 popisuje průběh především elastomerních materiálů na bázi pryže. Vyznačuje se nelineárním plynulým průběhem, při velké počáteční deformaci při nízkém napětí a na konci zvýšené napětí s tažným lomem, který je zároveň i mezí pevnosti v tahu.



Obr. 30: Charakteristické tahové křivky 1 – tvrdý materiál, 2 – plastický materiál, 3 – elastický materiál[23].

4.4.4 Zkušební tělíska

Zkušební tělesa jsou předepsané dle příslušné normy ČSN ISO EN 527 – 1/5. Tyto tělesa jsou lopatkovitého tvaru. Za lopatky se zkušební tělíska uchycují do čelistí trhačího stroje, následně se vyvozuje síla na zúženou část tělíska. Dle typu materiálu a typu přípravy vzorku (folie, vylisovaná deska, nástřík, vulkanizát) se od sebe liší tělíska velikostí, popřípadě tvarem[23].



Obr. 31: Rozdělení zkušebních tělísek pro tahové zkoušky dle ČSN ISO EN 527.

4.5 Optické vlastnosti

Pomocí optických vlastností u polymerů se dá sledovat kvalita výrobků, sledování vlastností a procesů. Pomocí propustnosti světla amorfního polymeru se dá zjišťovat tloušťka materiálu při extruzi. Dále je propustnost světla důležitá v obalové technice. Pomocí indexu lomu se naopak dá sledovat čistota a složení daného materiálu.

U optických vlastností sledujeme:

- Index lomu světla
- Propustnost světla
- Lesk
- Rozptyl
- Zákal (u transparentních materiálů)

4.5.1 Index lomu světla

Je to poměr rychlosti světla ve dvou různých optických prostředích. Podle toho, s čím se porovnává rychlost světla v daném prostředí rozlišujeme absolutní a relativní index lomu.

- Absolutní index lomu – je definován jako poměr rychlosti šíření světla ve vakuu c a rychlosti v v daném prostředí. Absolutní index lomu je vždy vyšší než jedna.

$$N = \frac{c}{v}$$

- Relativní index lomu – je definován jako poměr rychlostí šíření světla ve dvou optických prostředích v_1 a v_2 .

$$n_{1,2} = \frac{N_1}{N_2}$$

Měření se provádí pomocí spektrometrů anebo refraktometrů.

U opticky anizotropních vzorků je potřeba provádět měření na více místech. U opticky izotropních vzorků lze zjednodušeně měřit zkušební těleso v kapalinách s různým indexem lomu. Po osvětlení monochromatickým světlem se vzorek stává neviditelným, pokud má stejný index lomu světla jako kapalina [24].

4.5.2 Propustnost světla

Propustnost světla polymerním materiálem je ovlivněna jeho složením a strukturou, zdali je polymerní materiál amorfní nebo semikrystalický. K poklesu propustnosti světla dohází v důsledku absorpce a odrazu dopadajícího světla. Pokles intenzity neboli absorpenci je popsán Lambert-Beerovým zákonem.

$$I = I_0 e^{-\beta h}$$

Kde: β - Absorpční koeficient udávající množství intenzity světla absorbované na dráze 1 cm

I - intenzita paprsku po průchodu vzorku o tloušťce h [cm]

Kromě propustnosti se také definuje záporný logaritmus propustnosti – extinkce.

$$E \frac{I_0}{I} = e^{-\beta h}$$

Pokles intenzity se měří srovnávací metodou oproti standartu, který tvoří destilovaná voda, folie nebo vzduch. Světelný paprsek se štěpí na dvě části a následně je upraven na stejnou intenzitu. Jedna část pak prochází zkoušeným materiálem a druhá standardem. Kompenzací rozdílů proudů fotonky obou svazků paprsku potenciometrem se zjistí propustnost nebo extinkce.

Pro vzájemné srovnání jednotlivých polymerních materiálů se extinkce přepočítává na určitou tloušťku [24].

$$E_x = E \frac{h'}{h}$$

Kde: E_x - extinkce při srovnávací tloušťce

E - extinkce vzorku

h' - srovnávací tloušťka [mm]

h - tloušťka vzorku [mm]

4.5.3 Lesk

Hodnota lesku optických vlastností je obtížně definovatelná, jelikož do ní vstupují mnoho proměnných jako je úhel dopadu a odrazu, vlnová délka a polarizace světla, povrchová struktura, vlhkost, stárnutí, povrchová úprava, teplota, výrobní technologie...

Je-li vzorek průhledný nebo jeho horní vrstva lesk ovlivňují spodní vrstvy pod tou průhlednou. Nerovnost povrchu materiálu způsobuje kromě odlesku také rozptyl světla. To vyžaduje měření intenzity a rozptylu pro téměř každý úhel dopadu v závislosti na pozorování. V praxi se poté nesleduje maximální hodnota lesku, ale porovnává se jeho reprodukovatelnost. Pro jednotlivé technologické procesy.

Protože je lesk definován různými způsoby, liší se také jeho metody měření. Hardyho fotometr měří intenzitu pomocí odraženého světla uvnitř rozptylové koule s definovaným otvorem. Vnitřní stěny této koule jsou matné, avšak s velkou odrazivostí světelných paprsků. Dvěma otvory vchází svazek paprsků – jeden pro měření odrazu a propustnosti, druhým vchází srovnávací světelné paprsky a odrážejí se od standardní odrazové plochy. Intenzita světelných paprsků se postupně proměřuje fotobuňkou [24].

4.5.4 Rozptyl

Rozptyl světla je ta část světla, která se při průchodu materiálem oddělí o více než 2,5 °. Odražený paprsek, který je usměrněný kondenzátorem a clonou směřuje na zkušební vzorek. Ve fotometru se poté měří odraz (lesk) nebo propustnost v závislosti na umístění světelného paprsku ve fotometru. Rozptyl se měří tak že se nejprve změří propustnost standartu a po odstranění standartu se změří světelné paprsky odchýlené o 2,5 °.

Pomocí rozptylu se dá změřit také propustnost světla, tak že se vzorek proměřuje ve dvou vzdálenostech od fotobuňky. Rozptyl je pak definován jako rozdíl obou intenzit odraženého paprsku [24].

$$r = \frac{(l_1 - l_2)}{l_1} \cdot 100 \quad [\%]$$

Rozptyl světla je ovlivněn tloušťkou vzorku, proto se provádí korekce na tloušťku.

$$r' = r \frac{h'}{h}$$

Kde: r' rozptyl při tloušťce h'

r rozptyl při tloušťce h

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo připravit vzorky z různých šarží z materiálu Surlyn[®] od firmy Du Pont[™]. V dalším kroku, bylo úkolem bylo zjistit jaké vlastnosti a rozdíly mají šarže mezi sebou.

Aby se zjistily rozdíly mezi šaržemi a jejich odchylky mezi sebou, byly použity následující charakterizační metody:

- ITT (index toku taveniny)
- Stabilita materiálu (termomechanické vlastnosti)
- Tahové zkoušky (mechanické vlastnosti)
- DMA (viskoelastické vlastnosti)
- DSC (termické vlastnosti materiálu)
- Fotometr (propustnost světla materiálu)

6 MATERIÁLY A PŘÍSTROJE

6.1 Použité materiály a přístroje

- **Materiály:**

Surlyn[®] 8940 dodaný firmou DuPont[™] - 10 různých šarží (jedna vyrobena v USA)

- Surlyn[®] 8940 – obsahuje 30 %, 5,4 mol % metakrylové kyseliny neutralizované sodíkem

- **Přístroje:**

Diferenční skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1, (Mettler Toledo, Švýcarsko),

Rotační viskozimetr Anton-Paar MCR 502, (Anton-Paar, Rakousko),

Mikrohnětič Xplore MC15, (Xplore, Nizozemsko),

Plastometr ITT Tinius Olsen MP600, (Tinius Olsen, USA),

Fotometr INFINITE M200Pro NanoQuant, (Tecan Group Ltd., Švýcarsko),

Vytlačovací stroj BOCOMATIC 20, (Boco, Česká Republika),

Testometric MT350-5CT, (Testometric, Velká británie),

Ruční lis s otopnými deskami

Ruční lis s chladícími deskami

Další laboratorní vybavení: Analytické váhy, laboratorní váhy, skalpel, lis na vysekávání vzorků, pinzeta, elektrická sušárna.

6.2 Příprava vzorků

6.2.1 ITT (Index toku taveniny)

Nejprve byly všechny vzorky šarží vysušeny po dobu 12 hodin při 60 °C v elektrické sušárně. Následně byl evaluován index toku taveniny pomocí plastometru Tinius Olsen MP600. Měření se prováděla při teplotě 190 °C a zatížení 2,16kg. Vytlačená struna z plastometru byla odebírána v intervalu 10 sekund. Po odebrání 10 vzorků vytlačené struny se vzorky zvážily a z jejich průměrné hodnoty vypočítal index toku taveniny podle vztahu:

$$MFR_{(T,m_{nom})} = \frac{t_{ref} \cdot m}{t}$$

kde:

- T - zkušební teplota taveniny [$^{\circ}\text{C}$]
- m_{nom} - nominální zatížení [kg]
- m - průměrná hmotnost odřezků [g]
- t_{ref} - referenční čas [s] (10 min = 600 s)
- t - Interval odřezávání [s]

6.2.2 Stabilita granulátu

Stabilita granulátu pomocí mikrohňtiče Xplore MC15.

Než začalo samotné měření stability materiálu, musel se granulát vysušit po dobu dvanácti hodin o teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po vysušení granulátu se odvážílo 12,5g na laboratorních vahách. Takto navážený vzorek byl následně pomocí trychtýře s pístem vpraven do komory mikrohňtiče otáčejícího se rychlostí 20 rpm. Po vyprázdnění trychtýře s pístem, přibližně během 1 minuty, se komora mikrohňtiče uzavřela. Poté začalo samostatné měření při 50 rpm korodujícího dvoušneku při teplotě $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minut. Výstupem této zkoušky je křivka popisující velikost normálové síly působící při míchání na otáčející se šněky, jenž nepřímo odpovídá míře viskozity míchaného materiálu, v závislosti na čase.

6.2.3 Charakterizace pomocí DSC

K tomuto měření byl použit přístroj DSC 1

Opět byl vysušen granulát jak v předchozích bodech. Z granulátu byl pomocí skalpele odříznut malý kousek vzorku, který se zvažil v hliníkové pánvičce na laboratorních vahách. Vzorek se zalisoval v hliníkové pánvičce do tablety pomocí malého ručního lisu. Takto připravena tableta byla přemístěna do podavače DSC.

Metoda měření byla nastavena v rozsahu teplot $25 - 240 - 25 - 240 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ při době temperace 5 minut na stanovené teplotě ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$) a zahřívání rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

6.2.4 Lisování desek

Lisování desek probíhalo na ručním lisu s otopnými deskami temperovanými na 200°C v rámečku o velikosti strany 125 mm a výšce 1 mm. A následně chlazeno v ručním lisu s temperovanými deskami proudící vodou na 20 °C.

Granulát materiálu Surlyn[®] se opět vysušil dle po dobu 12 hodin při 60 °C v elektrické sušárně. Poté se navážil granulát o hmotnosti 16,3 g dle vztahu:

$$V = a^2 \cdot h = 12,5^2 \cdot 0,1 = 15,63 \text{ cm}^3$$

Následně s 10% navýšení hmotnosti, kvůli ztrátám, při zatékání polymeru mimo rámeček:

$$m = (V \cdot \rho) + 10 \% = (15,63 \cdot 0,95) + 10 \% = 16,3 \text{ g}$$

Kde:

a - délka hrany rámečku [cm]

h - výška rámečku [cm]

V - objem [cm³]

m - hmotnost [g]

ρ - hustota [g/cm³]

na lisovací desky se vložil pečící papír, aby nedošlo přilepení vylisované desky k lisovací desce. Na lisovací desku s pečícím papírem byl položen rámeček o velikosti 125 x 125 x 1. do středu rámečku byl nasypán navážený a vysušený granulát. Opět se rámeček překryl pečícím papírem a horní lisovací deskou. Desky s granulátem a rámečkem byly vloženy mezi desky ručního lisu. Lis se pomalu utahoval, což vedlo k přibližování tlačných desek a lisování granulátu. Utahování lisu bylo postupné, kvůli dobrému rozprostření materiálu v rámečku. Po zavření lisu byl vzorek lisován po dobu dvou minut. Po uběhnutí dvou minut byly lisovací desky s rámečkem přemístěny do lisu, ve kterém proudila v chladících deskách lisu voda o teplotě 20 °C. Lis se opět utáhnul tentokrát rychle a deska se chladila po dobu tří minut. Po ukončení lisování se lisovací desky sundaly z rámečku, odstranil se pečící papír a vylisována deska se vyloupala z rámečku. Připravené desky byly následně použity pro hodnocení viskoelastických vlastností.

6.2.5 Viskoelastické vlastnosti

Viskoelastické vlastnosti taveniny byly charakterizovány pomocí rotačního viskozimetru Anton-Paar MCR 502 geometrie deska – deska.

Z připravených nalisovaných desek byly vyseknuty vzorky pomocí ručního vysekávacího lisu a kalibru o průměru 25 mm. Na takto připravených vzorcích se měřila viskoelasticita při teplotách 180 °C, 200 °C a 220 °C v inertní atmosféře dusíku. Měření probíhalo v rozsahu frekvenci 100 – 1 s⁻¹ a deformaci 1 % garantující zajištění podmínek oblasti lineární viskoelasticity.

Při vytemperování měřící komory se se měřící geometrie od sebe oddálila a vložil se vzorek na spodní desku geometrie. Následně se horní deska geometrie posunula dolů, až se dotkla zkušební vzorku. Zkušební vzorek se mezitím natavil a vytvořil kolem geometrii prsteneček, který bylo potřeba seškrábnout pomocí mosazné škrabky. Tento prsteneček, který se vytvořil, by mohl zkreslovat samostatné měření.

6.2.6 Vytlačování pásku

Vytlačování pásku o šířce 15 mm a tloušťce 1 mm bylo prováděno na vytlačovacím stroji BOCOMATIC 20. Granulát před zpracováním byl opět sušen.

Vytlačovací stroj měl 5 teplotních pásem o teplotách 80 °C pod násypkou, 130 °C v 1 teplotní zóně, 165 °C druhé teplotní zóně 180 °C, třetí teplotní zóně a 200 °C na vytlačovací hlavě. Rychlost otáček šneku byly 20,5 ot/min a rychlost odtahu byla 2,5 m/min.

Vytlačovaný pásek se chladil ve vodní lázni o délce 2,5 metru, v níž byla voda temperovaná na teplotu 20 °C.

6.2.7 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena na přístroji Testometric MT350-5CT o deseti vzorcích v souladu s normou ČSN ISO EN 527 kde vyseknuta zkušební tělíska měla tvar 5A. Čelisti tenzometru se oddalovaly od sebe rychlosti 200 mm/min a jejich původní vzdálenost byla 25 mm od sebe. Tato vzdálenost slouží k výpočtu relativního prodloužení.

Z vytlačených pásků, připravených pomocí extrudéru, se na vysekávacím ručním lisu vysekly zkušební lopatičky. Nasekané vzorky byly po vyseknutí nechány při teplotě 20 °C

kondicionovat po dobu 24 hodin. Po uplynutí stanovené doby kondicionace byla následně provedena tahová zkouška. U každé zkušební lopatičky se musela změřit šířka a tloušťka zkoušené oblasti kvůli následnému výpočtu napětí a protažení těchto vzorků. Měření se provádělo pro každý vzorek desetkrát. Z naměřených deseti křivek se udělala jedna průměrná.

6.2.8 Optické zkoušky

Optické zkoušky byly měřeny pomocí fotometru INFINITE M200Pro NanoQuant, měřila se především transmittance ve viditelném spektru světla o vlnové délce 400–700 nm⁻¹.

Byly odebrány dva vzorky z vytlačeného pásku, které byly vytlačeny pomocí extrudéru. Tyto vzorky se očistily netkanou textilií od možných nečistot nanesených při manipulaci se vzorky. Tyto nečistoty by mohly zkreslit samotné měření. Po vyčištění povrchu vzorků se upevnily pomocí stavěcích šroubů do držáku fotometru. Následně se držák se vzorky vsunul do komory fotometru. V komoře fotometru vzorek ozařoval světelný zdroj s monochromatickým světlem o různé vlnové délce. Po prvním měření byl ten samý vzorek otočen a znovu měřen. Následně byl tímto způsobem měřen i druhý vzorek. A z výstupních dat udělána průměrná hodnota transmittance vzorku. Výstupem tohoto měření je křivka zobrazující závislost transmittance v závislosti na vlnové délce.

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

7.1 Index toku taveniny (ITT)

Index toku taveniny byl měřen dle normy ČSN EN ISO 1133. Tedy při teplotě 190 °C a nominálním zatížení pístu 2,16 kg. V tabulce 4 vidíme naměřené hodnoty ITT pro různé šarže materiálu Surlyn®. Rozpětí ITT je široké a to od hodnoty 2,38 g/10 min až po hodnotu 3,06 g/10 min. takto široké rozmezí může způsobit určité zpracovatelské potíže, Materiál s vysokým indexem toku taveniny je méně viskózní a při stejné teplotě i otáčkách šneku, teče lépe než materiál s nízkým indexem toku taveniny. Materiál při přejití šarží ve výrobě může fluktuovat a vytvářet tak nestejnou tloušťku vytlačovaného profilu.

Nejnižší hodnotu indexu toku taveniny měl vzorek 4 s hodnotou 2,38 g/10 min. U tohoto vzorek můžeme tedy očekávat největší úroveň viskozity.

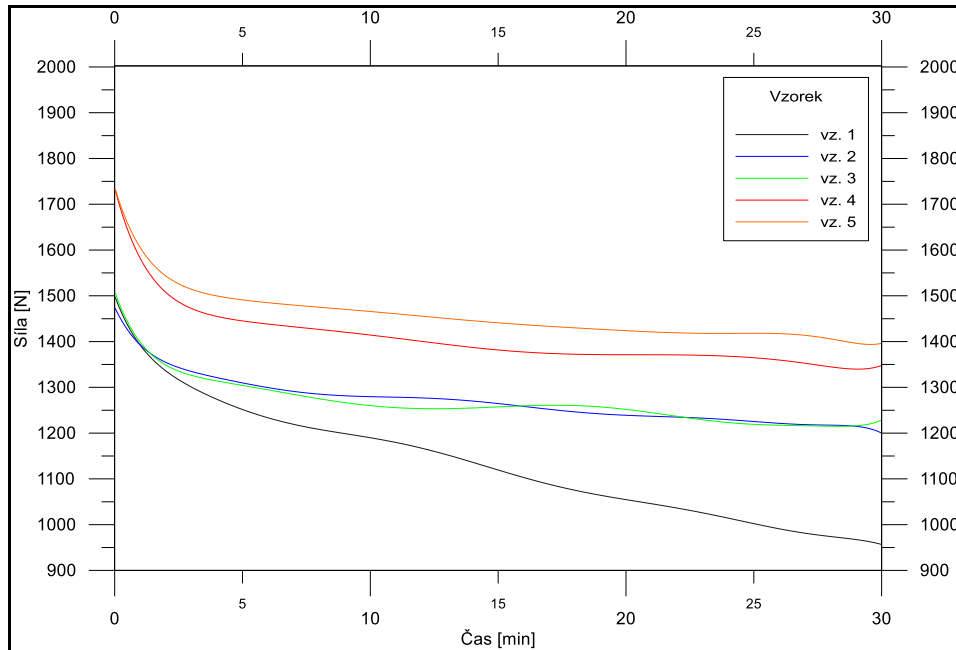
Hodnotu s nejvyšší hodnotou ITT má vzorek 3 a to 3,06 g/10 min takže, tento vzorek by měl mít nejnižší viskozitu ze zkoušených vzorků a tím by měl i nejsnadněji téci.

Tabulka 4: naměřená hodnoty ITT pro jednotlivé vzorky materiálu.

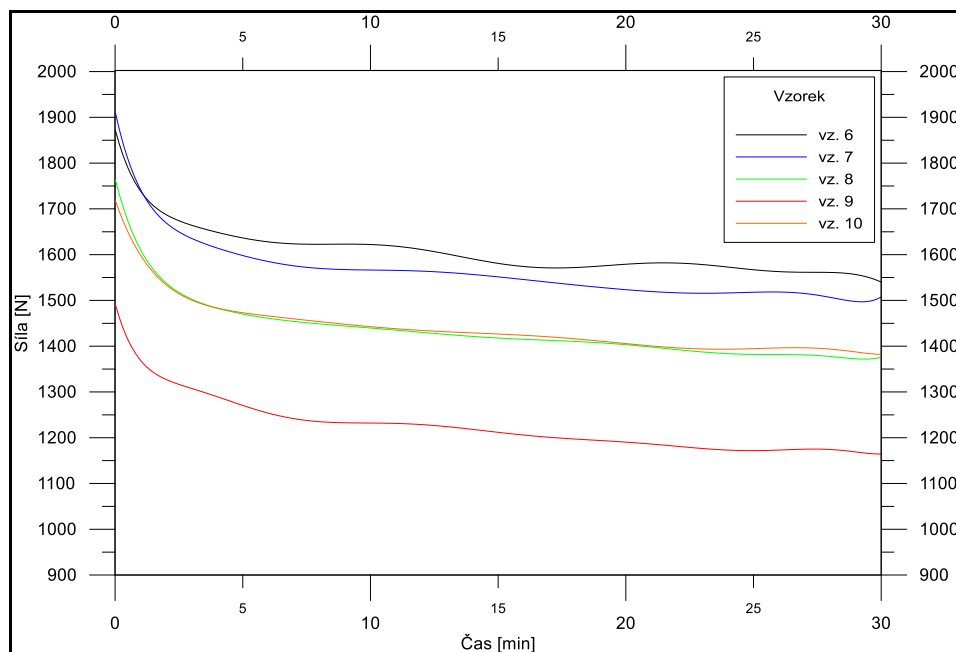
vzorek	ITT [g/10 min]
vzorek 1	2,40± 0,25
vzorek 2	3,01 ±0,01
vzorek 3	3,06 ±0,03
vzorek 4	2,38± 0,01
vzorek 5	3,04±0,02
vzorek 6	2,90±0 ,01
vzorek 7	2,94± 0,01
vzorek 8	2,93±0,03
vzorek 9	3,05±0,2
vzorek 10	2,95±0,01

7.2 Stabilita granulátu

Časový záznam normálové síly působící na otáčející se šneky je pro všechny testované materiály graficky znázorněn v obrázcích 32 a 33.



Obr. 32: Sledování stability granulátu pro vzorky 1-5 při 220 °C.



Obr. 33: Sledování stability granulátu pro vzorky 6-10 při 220 °C.

Za povšimnutí stojí, že pouze u vzorku 1 lze pozorovat, že se zvyšující se dobou namáhání materiál téměř lineárně snižuje odpor vůči otáčkám šneku v mikrohnětiči. Je to způsobené nejspíše tím, že materiál degraduje, přičemž nesítuje, a tudíž netvoří gel, a tím pádem soustavně klesá jeho odpor vůči namáhání.

U některých materiálu je možné v průběhu míchání zaznamenat sinusoidní křivku sil (nejviditelnější je u vzorků 2, 3, 6). Toto chování je způsobené nárůstem a poklesem síly generované materiálem na šnek během míchání. S ohledem na fluktuaci bez jasné pravidelnosti můžeme předpokládat, že souvisí například s opožděnou odezvou termoregulace hnětiče v průběhu míchání.

Když vyloučíme vzorek 1, můžeme rozdělit vzorky do pomyslných tří typů. První typ (vzorky 2, 3 a 9) je charakteristický tím, že materiál po 30 minutách vyvolává nejnižší odpor proti otáčení míchacích šneků, přibližně 1200 N. Za druhý typ můžeme považovat vzorky 4, 5, 8 a 10, u nichž byly zaznamenány po 30 minutách měření hodnoty sil v rozmezí 1350 N – 1400 N. U posledního typu (vzorky 6, 7) byl definován po 30 minutách měření nejvyšší odpor vůči otáčení šneku a to přibližně v oblasti 1500 – 1550 N. Pozorujeme však i to, že toto rozdělení je stejné i u sil, vyvozených hned na začátku procesu měření. S ohledem na tuto skutečnost můžeme konstatovat, že materiály by v tomto ohledu měly být srovnány spíše s ohledem na jejich dlouhodobou stabilitu. U všech testovaných vzorků (vyjma vzorku 1) můžeme pozorovat pozvolný pokles síly působící na šneky řádově v rozmezí 250–400 N od počátku hnětení po ukončení doby pozorování. Prvotní pokles, řekněme v délce 5 minut, souvisí s postupným prohříváním testovaného materiálu. Až následující pokles síly indukované namáháním těchto materiálů již přímo souvisí s jejich teplotní stabilitou. Zatímco u vzorku 1 byl tento pokles definován přibližně 310 N, pro ostatní testované materiály se pohybuje v rozmezí 90-120N. Můžeme tedy předpokládat, že pokud bude materiál 1 vystaven současnému teplotnímu a mechanickému namáhání, budou se razantně měnit i jeho tokové vlastnosti, což může způsobit zpracovatelské potíže.

7.3 DSC

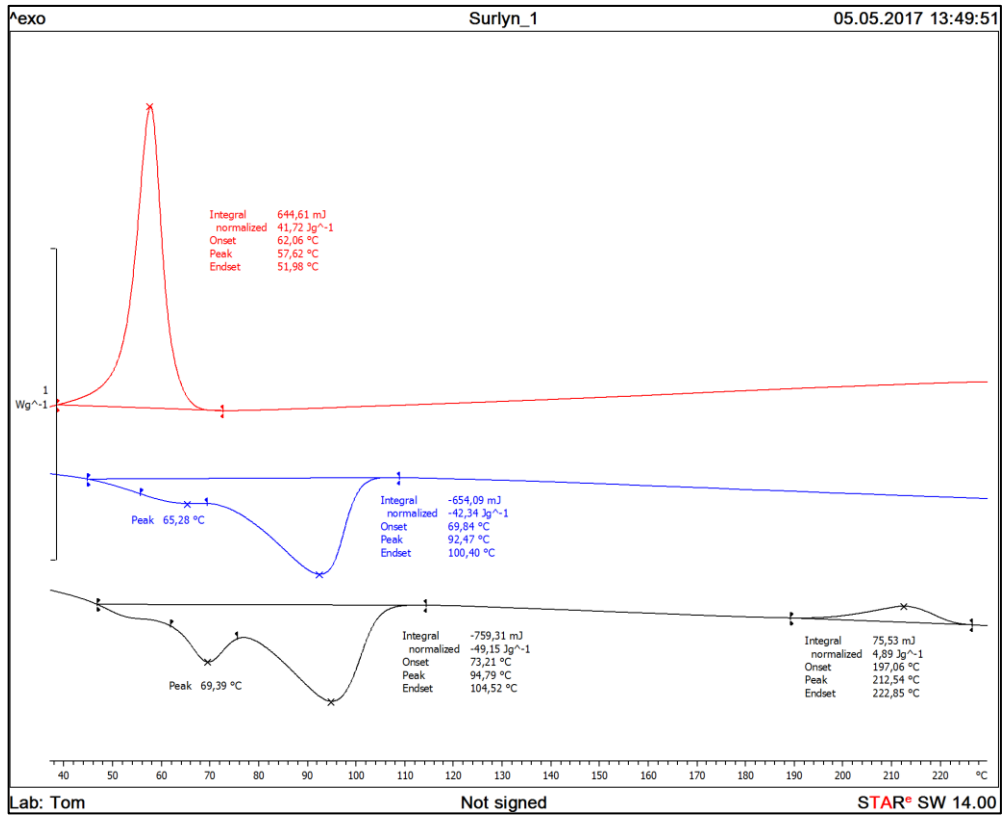
Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie se sledují u daných vzorků fázové přechody, vyobrazené na výstupní křivce v podobě píků. Z těchto fázových přechodů je možné určit teplota tání, krystalizaci, degradaci, teplotní historii materiálu.

Níže je na obr. 34 prezentována křivka DSC pro materiál Surlyn[®] vzorek 1. Na této křivce lze pozorovat při prvním zahřívání z teploty 25 °C na 240 °C dva fázové přechody, dvě oblasti tání, přičemž první pík je při teplotě 69,39 °C a druhý je při teplotě 94,79 °C. Podle materiálového listu Surlyn[®] 8940 je teplota 94 °C teplotou tání tohoto vzorku. Celková spotřeba měrného tepla tání při zahřívání tohoto vzorku rychlostí 10°C/min byla definována 49,15 J.g⁻¹. Vedle typického endotermního fázového přechodu tání, je na křivce možné definovat i exotermní pík s vrcholem 212,54 °C. V tomto případě se naopak uvolnilo teplo v hodnotě 4,89 J.g⁻¹. Tento pík souvisí nejspíše s rozkladem procesních stabilizátorů, které byly do materiálu přidány již výrobcem.

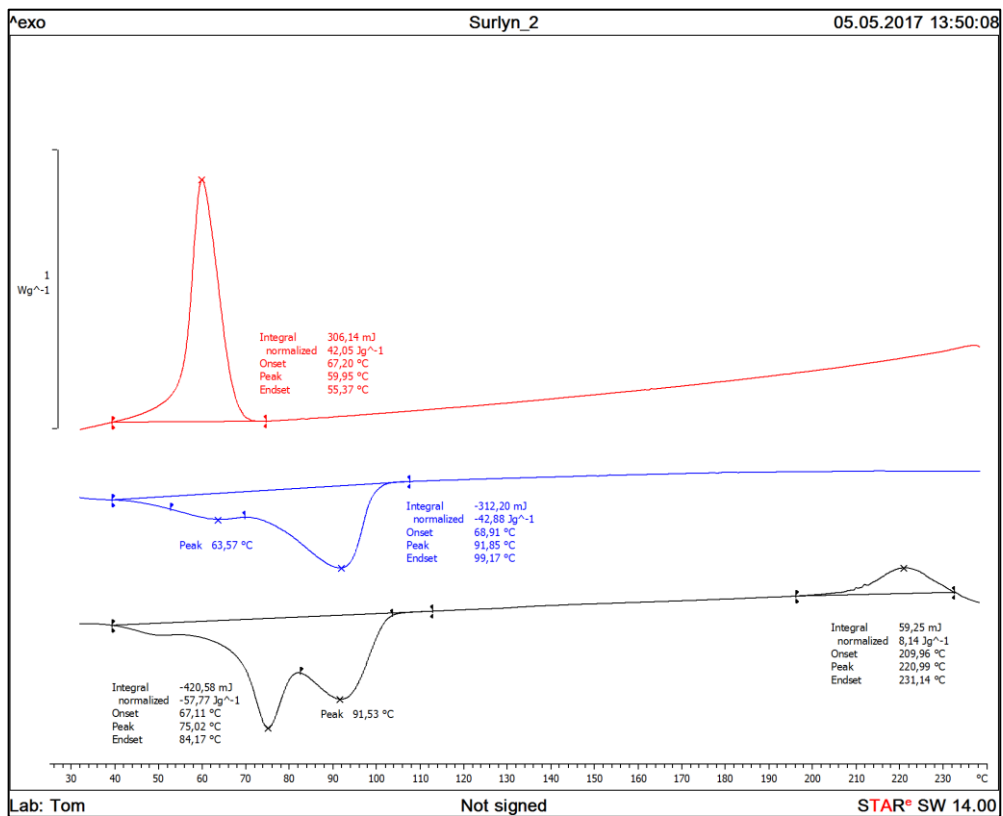
V návaznosti na provedený ohřev byl testovaný vzorek ochlazen z teploty 240 °C na 25 °C, přičemž se objevuje jeden pík krystalizace s maximem při teplotě 57, 62 °C. Teplo, které materiál v průběhu tohoto fázového přechodu uvolnil, bylo 41,72 J.g⁻¹.

Při druhém ohřevu tohoto vzorku je možné pozorovat, že první pík se změnil pouze ve výrazný pokles s minimem na hodnotě 65,28 °C a u vzorku je možné definovat pouze jednu teplotu tání 92,47 °C. Celková spotřeba tepla je vůči prvnímu ohřevu mírně nižší a to 42,34 J.g⁻¹. Konečně exotermní pík, který byl při prvním skenu s maximem na hodnotě 212,54 °C, se v průběhu druhého ohřevu již neukázal.

V první fázi ohřevu je pozorovatelná tepelná historie vzorku, teplo dodané v tomto ohřevu způsobuje přechod makromolekulárních řetězců do stabilnější fáze. Dle studie [25] první pík souvisí se stářím materiálu, kdy karboxylové skupiny obsažené v Surlynu uspořádávají a rozrušují a přecházejí do jiné struktury.



Obr. 34: Křivka z DSC pro materiál Surlyn vzorek 1



Obr. 35: Křivka z DSC pro materiál Surlyn vzorek 2.

Dále je uvedena tabulka s charakteristickými hodnotami teplot a spotřebovaného nebo vydaného tepla pro jednotlivé vzorky a přepočítaná krystalinita Surlynu v procentech vůči krystalickému PE který měl hodnotu měrného tepla tání 293 J/g .

Tabulka 5: Hodnoty fázových přechodů měřených na DSC pro vzorky Surlynu[®] 1–10.

Vzorek		pík 1	pík 2	Teplotání	Krystalinita	pík 3	Teplotodegradace	pík 4	Teplotuhnutí
		T_{m1}	T_{m2}			$T_{degr.}$		T_c	
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$			$^{\circ}\text{C}$		$^{\circ}\text{C}$	
vzorek 1	1. sken	69,39	94,79	-49,15	16,77	212,54	4,9	57,62	41,72
	2. sken	65,28	92,47	-42,34	14,45				
vzorek 2	1. sken	75,02	91,53	-57,77	19,72	220,99	8,1	59,95	42,05
	2. sken	63,57	91,85	-42,88	14,63				
vzorek 3	1. sken	74,07	91,91	-61,34	20,94	216,7	12,8	58,15	43,02
	2. sken	62,68	90,92	-41,99	14,33				
vzorek 4	1. sken	75,17	93,84	-62,63	21,38	217,41	10,7	60,11	43,54
	2. sken	64,23	91,01	-43,31	14,78				
vzorek 5	1. sken	58,58	93,57	-46,77	15,96	213,87	16,5	61,59	47,86
	2. sken	63,23	92,2	-46,65	15,92				
vzorek 6	1. sken	58,98	92,25	-53,57	18,28	211,24	4,6	58,17	46,44
	2. sken	63,01	92,41	-45,81	15,63				
vzorek 7	1. sken	60,12	93,57	-48,28	16,48	210,72	5,9	59,51	39,77
	2. sken	62,99	91,72	-40,54	13,84				
vzorek 8	1. sken	60,75	93,72	-42,29	14,43	217,2	9,3	59,56	40,65
	2. sken	63,58	91,54	-42,26	14,42				
vzorek 9	1. sken	60,49	94,94	-49,57	16,92	208,39	6,3	58,08	43,19
	2. sken	64,01	92,25	-45,9	15,67				
vzorek 10	1. sken	56,6	93,75	-41,84	14,28	210,37	16,7	59,42	45,66
	2. sken	61,44	92,23	-42,42	14,48				

Nejvyšší hodnotu teploty tání T_{m1} má vzorek 4 s hodnotou $75,17 \text{ }^{\circ}\text{C}$ v prvním skenu, u druhého skenu tohoto vzorku klesla teplota na $64,23 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota tání T_{m2} má hodnotu $93,84 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u prvního skenu a u druhého skenu $91,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Celkové teplo, které bylo spotřebováno u prvního skenu bylo $62,63 \text{ J.g}^{-1}$ a u druhého $43,31 \text{ J.g}^{-1}$.

Nejnižší hodnotu T_{m1} má vzorek 10 s hodnotou 56,6 °C u prvního skenu. Na druhém skenu takhle hodnota vzrostla na 61,44 °C. T_{m2} byla 93,75 °C u prvního skenu a spotřeba tepla byla 41,84 $J.g^{-1}$. U druhého skenu T_{m2} byla 92,23 °C a spotřeba tepla 42,42 $J.g^{-1}$.

Nejvyšší hodnotu teploty tání T_{m2} má vzorek 9 s hodnotou 94,94 °C u prvního a 92,25 °C u druhého skenu. Celkové teplo, které bylo potřeba k zahřátí tohoto vzorku na tuhle teplotu bylo 49,57 $J.g^{-1}$ u prvního skenu a u druhého 45,90 $J.g^{-1}$. nejnižší hodnotu T_{m2} měl vzorek 2 s hodnotou u prvního skenu 91,53 °C, který spotřeboval 57,77 $J.g^{-1}$ tepla. U druhého skenu byla naměřena T_{m2} 91,85 °C se spotřebou tepla 42,88 $J.g^{-1}$.

Vzorek, který měl nejvyšší spotřebu tepla na zahřátí 1 g materiálu byl vzorek 4 s hodnotou 62,63 $J.g^{-1}$. Naopak vzorek 10 měl tuto hodnotu nejnižší a to 41,84 $J.g^{-1}$.

Nejvyšší hodnotu teploty u píku označeném píkem 3 je 220,99 °C u vzorku 2 s měrným uvolněním tepla 8,14 $J.g^{-1}$. naopak nejnižší teplotu ml vzorek 9 s teplotou 20,39 °C a uvolněným teplem 6,26 $J.g^{-1}$. U vzorku 5 je hodnota uvolněného tepla nejvyšší a to 16,55 $J.g^{-1}$, kdežto u vzorku 6 nejnižší 4,60 $J.g^{-1}$.

Při chlazení vzorku z 240 °C na 25 °C je charakteristický fázový přechod teploty tuhnutí, krystalizace. Nejvyšší teplota, kdy materiál začal tuhnout/krystalizovat je u vzorku 5 s hodnotou T_c 61,59 °C a uvolněným teplem 47,86 $J.g^{-1}$. Nejnižší teplota tuhnutí/krystalizace byla u vzorku 1, 57,62 °C a uvolněné teplo bylo 41,72 $J.g^{-1}$. Nejvyšší uvolněné teplo, které se při tomto fázovém přechodu uvolnilo bylo u vzorku 5 a to 47,86 $J.g^{-1}$, zatímco u vzorku 7 se uvolnilo nejmenší množství tepla 39,77 $J.g^{-1}$.

Když budeme brát v potaz druhé zahřívání kde již zanikla tepelná a procesní historie materiálu. Nejvyšší hodnotu u fázového přechodu krystalizace, tedy tepla potřebného k přechodu z pevného stavu k viskóznímu, měl vzorek 9 s 14,48% celkovou krystalinitou vůči PE. U tohoto vzorku se může očekávat nižší propustnost světla a u mechanických vlastností větší pevnost. Nejnižší procentuální krystalinitu měl vzorek 7 s hodnotou 13,84 % celkové krystalizace vůči PE. U tohoto vzorku lze předpokládat větší světelnou propustnost a nižší pevnost.

7.4 Tahové zkoušky

Tahová zkouška byla provedena na deseti vzorcích v souladu s normou ČSN ISO EN 527 kde vyseknuta zkušební tělíška měla tvar 5A. Čelisti tenzometru se oddalovaly od sebe rychlostí 200 mm/min.

Nejvyšší průměrné protažení do přetržení zkušební vzorku bylo definováno u vzorku 2, kdy protažení dosáhlo hodnoty $544 \pm 58 \%$ a napětí $32 \pm 4,6$ MPa. Naopak nejnižší hodnoty při přetržení vykazoval vzorek 1 s hodnotou protažení $437 \pm 88 \%$ (tento vzorek má i největší odchylku průměrné hodnoty to znamená, že tento vzorek měl vysokou variabilitu protažení při tahové zkoušce) a napětí $26,1 \pm 4,9$ MPa.

Nejmenší odchylku při průměrném protažení měl vzorek 4 s hodnotou $537 \pm 31 \%$. To znamená že materiál častěji dosáhnul této hodnoty napětí než například vzorek 1, který má tuto odchylku výrazně vyšší.

Tabulka 6: Průměrné hodnoty tahových zkoušek pro vzorky 1–10 materiálu Surlyn®.

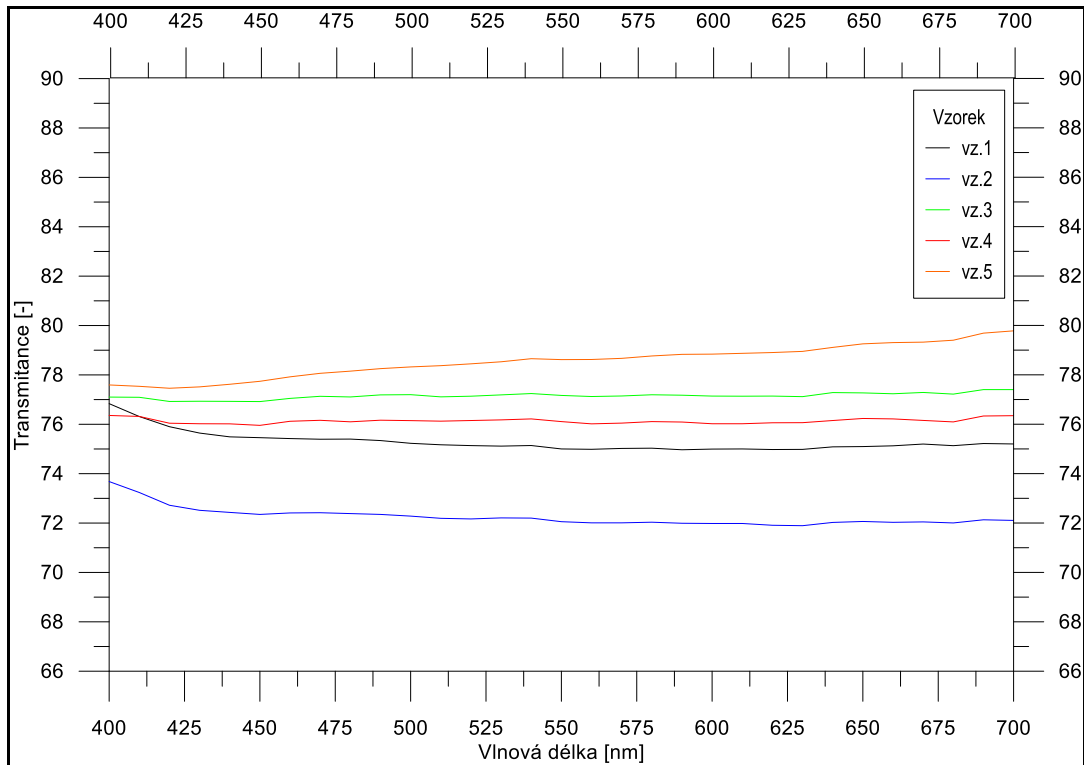
Vzorek	Šířka [mm]	Tloušťka [mm]	Youngův modul [MPa]	Protažení (přetrnutí) [%]	Napětí (přetrnutí) [MPa]
vzorek 1	4,01	1,52	313 ± 23	437 ± 88	$26,1 \pm 4,9$
vzorek 2	3,97	1,44	305 ± 16	544 ± 58	$32,1 \pm 4,6$
vzorek 3	9,99	1,50	301 ± 13	521 ± 47	$29,9 \pm 2,7$
vzorek 4	3,98	1,47	287 ± 10	537 ± 31	$30,1 \pm 2,8$
vzorek 5	4,00	1,56	294 ± 14	524 ± 66	$29,8 \pm 3,6$
vzorek 6	4,01	1,43	281 ± 17	533 ± 46	$30,8 \pm 2,5$
vzorek 7	3,98	1,68	301 ± 10	481 ± 85	$28,5 \pm 4,4$
vzorek 8	4,00	1,35	304 ± 10	468 ± 81	$27,8 \pm 4,8$
vzorek 9	4,02	1,48	298 ± 15	492 ± 54	$27,9 \pm 4$
vzorek 10	3,99	1,52	283 ± 13	536 ± 50	$30,7 \pm 3,1$

7.5 Optické zkoušky

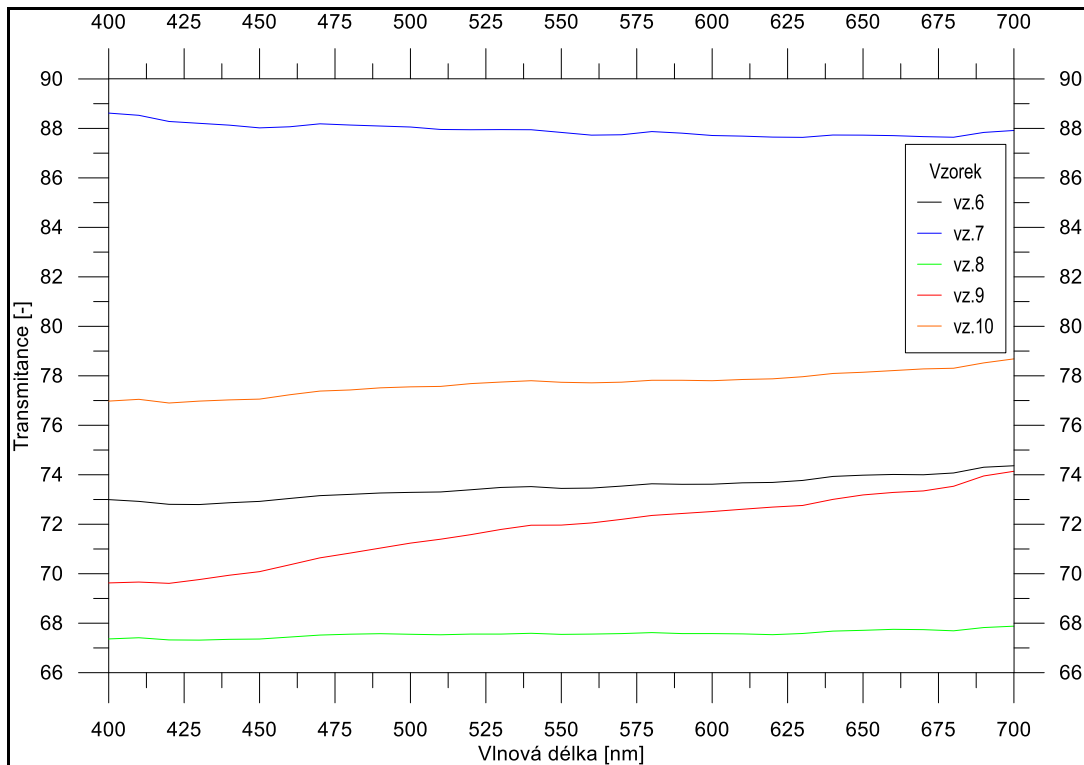
Měření probíhalo na vytlačeném pásku v spektru viditelného světla. Můžeme zde pozorovat transmitanci, tedy propustnost materiálu v určitých vlnových délkách. Hodnoty transmitance byly přepočítány na tloušťku, tak aby porovnání bylo relevantní. Pozorujeme, že vzorky 5 a 9 se zvyšující se vlnovou délkou spektra zvyšuje svojí transmitanci. Naopak vzorek 1 a 2 zhruba do hodnoty 450 nm klesá a poté se ustaluje. Tady tyto projevy, kdy se transmitance přiblíží nebo vychýlí od určité vlnové délky mohlo způsobit, že materiál absorboval tuhle vlnovou délku významněji. Jednoduše řečeno vzorek byl lehce zbarvený.

Výrazně nejvyšší transmitanci má vzorek 7. Tento vzorek je vyroben v USA. Tudle vyšší propustnost světla způsobil amorfní fáze, která je nejspíše v tomto vzorku zastoupena ve větším zastoupení než vzorky vyrobené v Evropě.

Vzorek 8 má naopak nejnižší hodnou transmitance. Můžeme předpokládat, že v tomto vzorku je nejvíce krystalické fáze.



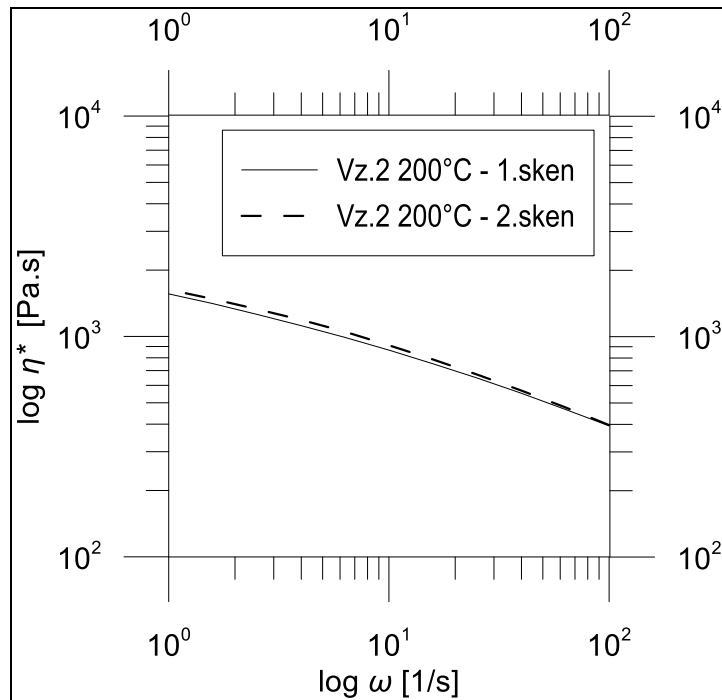
Obr. 36: Transmittance vzorků 1-5 v závislosti na vlnových délkách 400 – 700 nm.



Obr. 37: Transmittance vzorků 6-10 v závislosti na vlnových délkách 400–700 nm.

7.6 Viskoelastické vlastnosti

Viskoelastické vlastnosti měřeny dvakrát na tom samém vzorku jsou prezentovány na obr.38. Jelikož mezi prvním a druhým měřením není pozorovatelný velký rozdíl, je možné konstatovat, že materiál během měření nepodléhá degradaci.



Obr. 38: Rozdíl mezi 1. a 2. měřením na vzorku 2.

Obrázek s grafem komplexní viskozity, elastického a ztrátového modulu (Obrázek 39) nám ukazuje, jak je materiál citlivý na teplo. Přesněji řečeno, je ukázáno, jak klesá komplexní viskozita, ztrátový a elastický modul pružnosti spolu se zvyšující se teplotou měření.

V tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty newtonské viskozity a teplotní citlivosti pro jednotlivé vzorky materiálu. Tyto hodnoty byly přepočítány pomocí Carreau-Yasuda modelu:

Carreau-Yasuda model:

$$\eta(T, II_D) = \frac{\eta_0 \cdot \alpha}{\left[1 + (\lambda \cdot \alpha \cdot \sqrt{II_D})^a\right]^{\frac{1-N}{a}}}$$

kde:

η_0 - Newtonská viskozita [Pa.s]

α – teplotní funkce [-]

λ – relaxační čas [s]

a – charakteristika ostrosti přechodu z Newtonské do pseudoplastické oblasti [-]

N – index Neneutonského chování [-]

II_D – druhý invariant rychlostně deformačního tenzoru [s^{-2}]

Exponenciální rovnice popisující teplotní funkci:

$$\alpha = e^{-b(T-T_0)}$$

kde:

α – teplotní funkce [-]

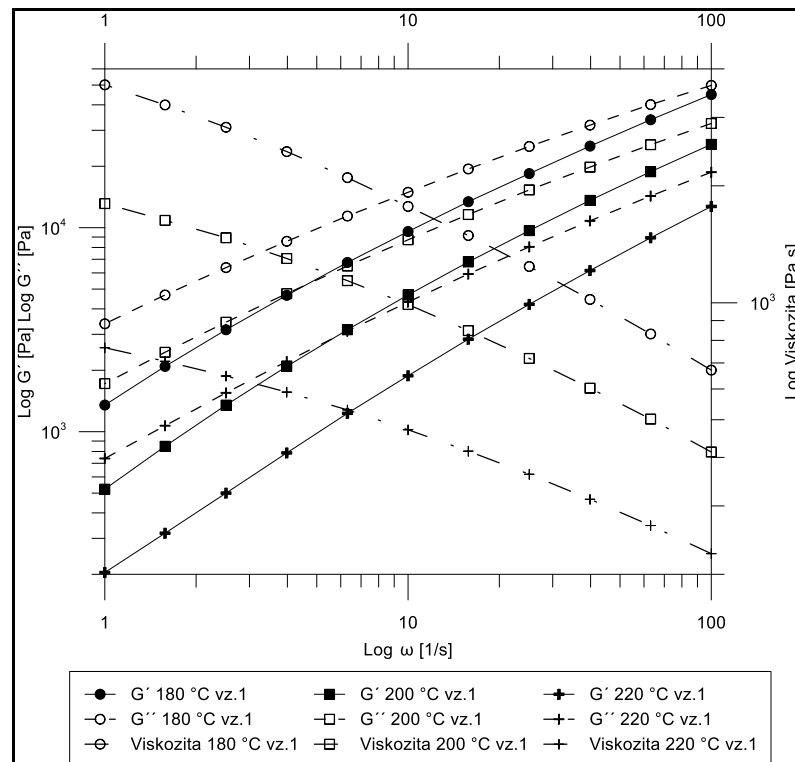
b – teplotně citlivostní parametr [$^{\circ}C^{-1}$]

T_0 – referenční teplota [$^{\circ}C$]

Z této tabulky se dá odvodit, že vzorek 6 má nejvyšší parametr teplotní citlivosti, to znamená, že tento materiál je více závislý na teplotní změnu než vzorek 4, který má naopak nejnižší hodnotu teplotní citlivosti. Newtonská viskozita zase dává přibližnou informaci o polydisperzitě polymerních řetězců v tavenině. Pokud je viskozita vysoká jak je tomu u vzorku 3 můžeme předpokládat že i polydisperzita bude také vysoká. Nízkou newtonskou viskozitu má vzorek 7. u tohoto vzorku můžeme předpokládat nízkou polydisperzitu řetězců.

Tabulka 7: Hodnoty Carreau-Yasuda modelu pro newtonskou viskozitu a teplotně citlivostní parametr.

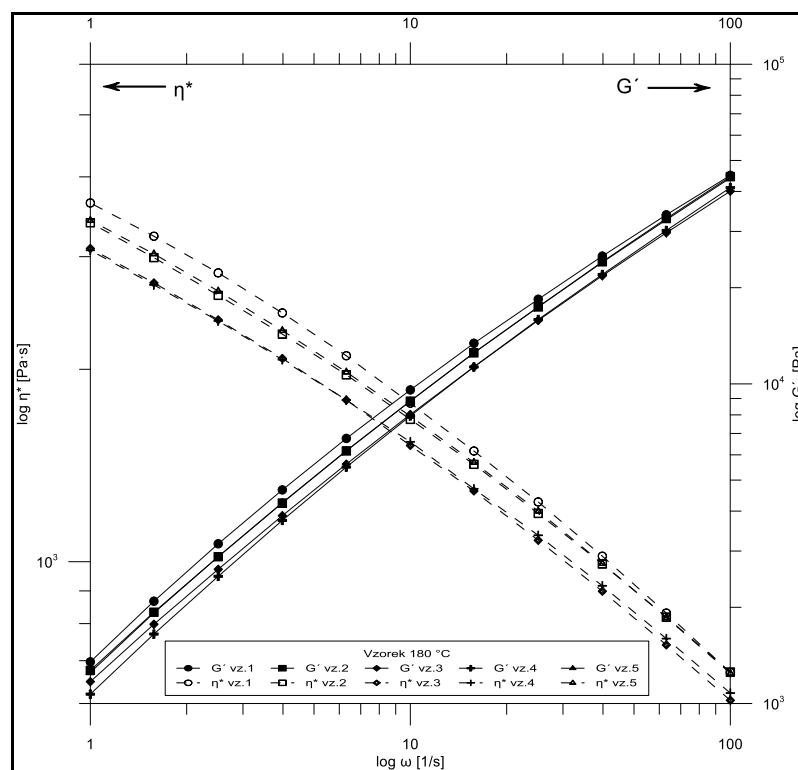
Vzorek	Newtonská viskozita η_0 [Pa.s]	Teplotní citlivost α [-]
1	1057,6	0,531
2	1604,3	0,284
3	2753,1	0,168
4	2019,1	0,196
5	2094,8	0,221
6	1088,8	0,566
7	844,6	0,558
8	1223,8	0,478
9	987,9	0,499
10	1766,7	0,275



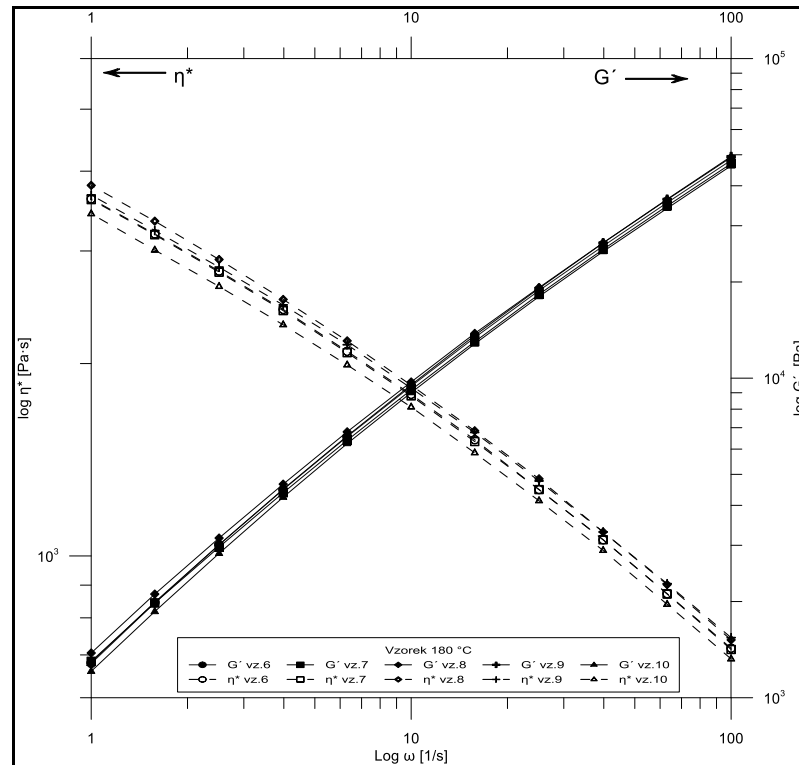
Obr. 39: Porovnání reálného G' , imaginárního G'' komplexního modulu pružnosti a komplexní viskozity v teplotách měření 180 °C, 200 °C a 220 °C.

Na obrázku 40 je zobrazené porovnání komplexní viskozity η^* a reálné složky komplexního modulu pružnosti G' , která určuje elasticitu materiálu, vytemperovaného na 180 °C u vzorku 1 až 5. Porovnání vzorků je při hodnotě uhlové rychlosti 1 s^{-1} . Z obrázku je patrné, že nejnížší hodnotu reálné složky komplexního modulu má vzorek 4 naopak nejvyšší hodnotu vzorek 1. Tento trend se objevuje i u komplexní viskozity, kde stejnou hodnotu komplexní viskozity má i vzorek 3.

Na obrázku 41 je porovnání vzorků 6 až 10. z obrázku lze odvodit, že nejnížší komplexní viskozitu a reálnou složku modulu pružnosti má vzorek 10. nejvyšší hodnotu komplexní viskozity má vzorek 8 tak i reálnou složku modulu pružnosti.



Obr. 40: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 180 °C.

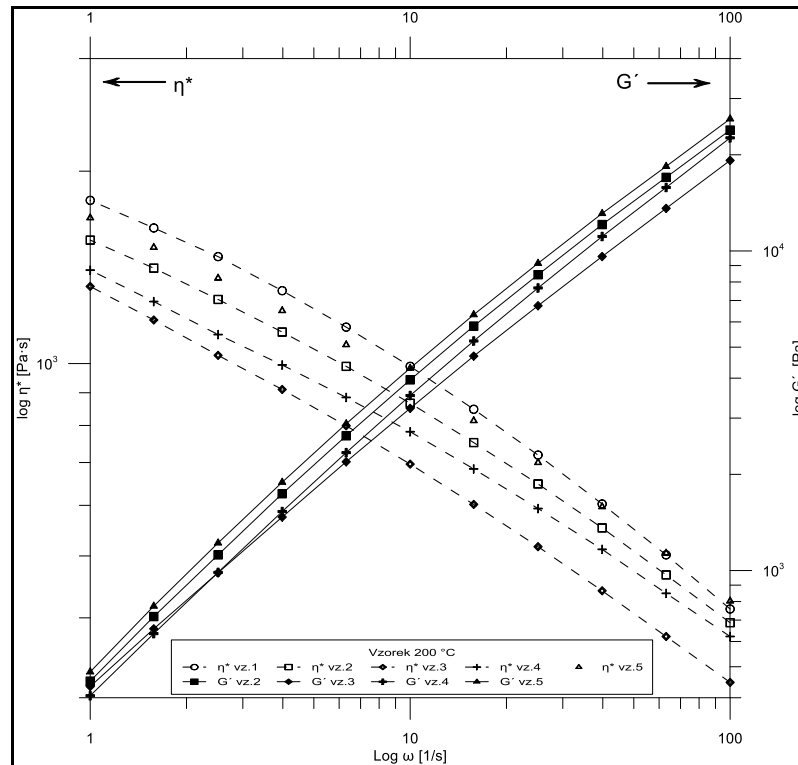


Obr. 41: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 180 °C.

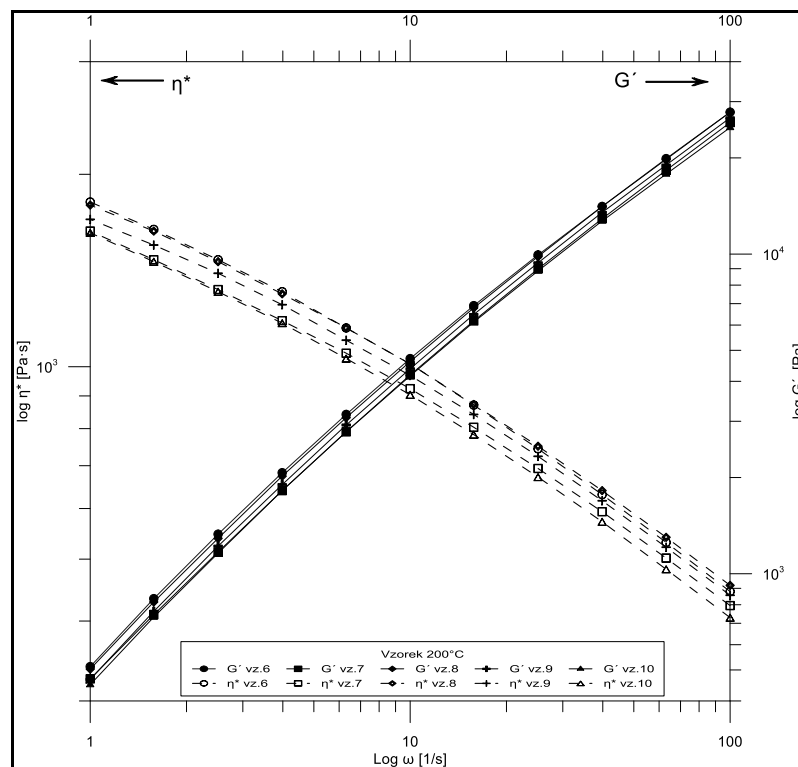
Na obrázku 42 lze pozorovat měření komplexní viskozity a reálnou složku komplexního modulu pružnosti při 200 °C u vzorku 1 až 5. Oproti měření při 180 °C lze pozorovat širší rozdělení komplexní viskozity. Nejnižší hodnotu při $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ má vzorek 3 naopak nejvyšší vzorek 1.

Nejvyšší hodnotu reálné složky komplexního modulu pružnosti má stejně jak při teplotě 180 °C vzorek 1. Nejnižší hodnotu tohoto modulu má vzorek 4.

U vzorků 6 – 10 nelze pozorovat širší rozptyl viskozity než u vzorků 1 – 5. nejnižší komplexní viskozitu mají vzorky 7 a 10 naopak nejvyšší vzorky 6 a 8. Reálnou složku komplexního modulu pružnosti mají vzorky 6 – 10 téměř stejnou. Avšak vzorek 10 ji má nejnižší a vzorek 6 nejvyšší.



Obr. 42: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 200 °C.



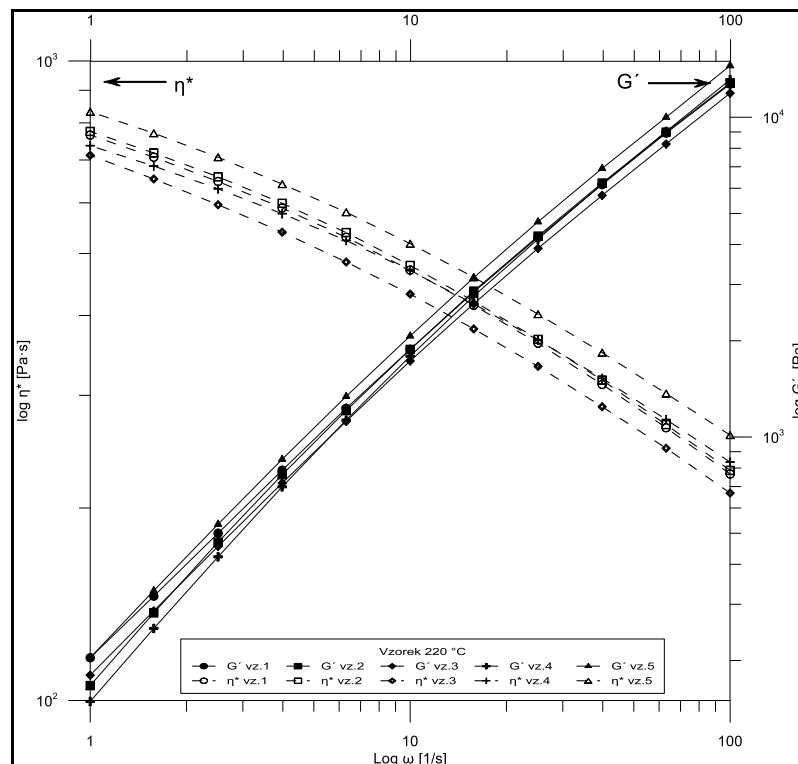
Obr. 43: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 200 °C.

Poslední měření viskoelastických vlastností bylo prováděno při 220 °C. Na obrázku 44 jsou hodnoty komplexní viskozity a reálné složky komplexního modulu pružnosti pro vzorky 1–5. Nejnižší hodnotu komplexní viskozity vykazuje vzorek 3 a nejvyšší vzorek 5.

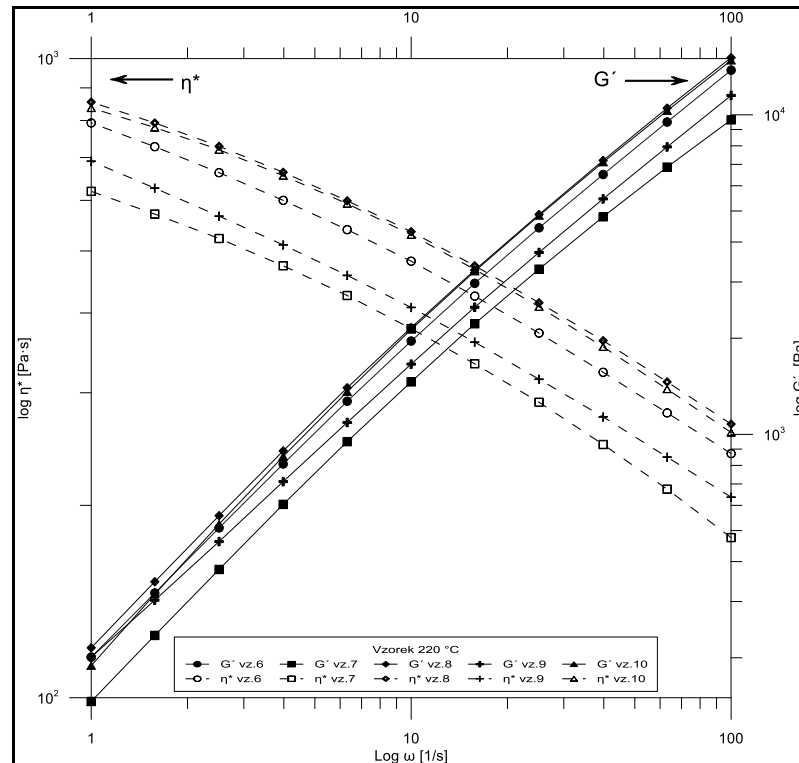
Nejvyšší hodnotu reálné složky komplexního modulu pružnosti má vzorek 1 a 5. Nejnižší hodnotu této složky má vzorek 4

Na obrázku 45 jsou zobrazeny hodnoty pro vzorky 6–10. Nejnižší hodnotu komplexní viskozity má vzorek 7 naopak nevyšší hodnotu komplexní viskozity má vzorek 8 a 10.

Nejvyšší hodnotu reálné složky komplexního modulu pružnosti má vzorek 8 a vzorek 7 má nejnižší tuhle hodnotu.



Obr. 44: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 220 °C.

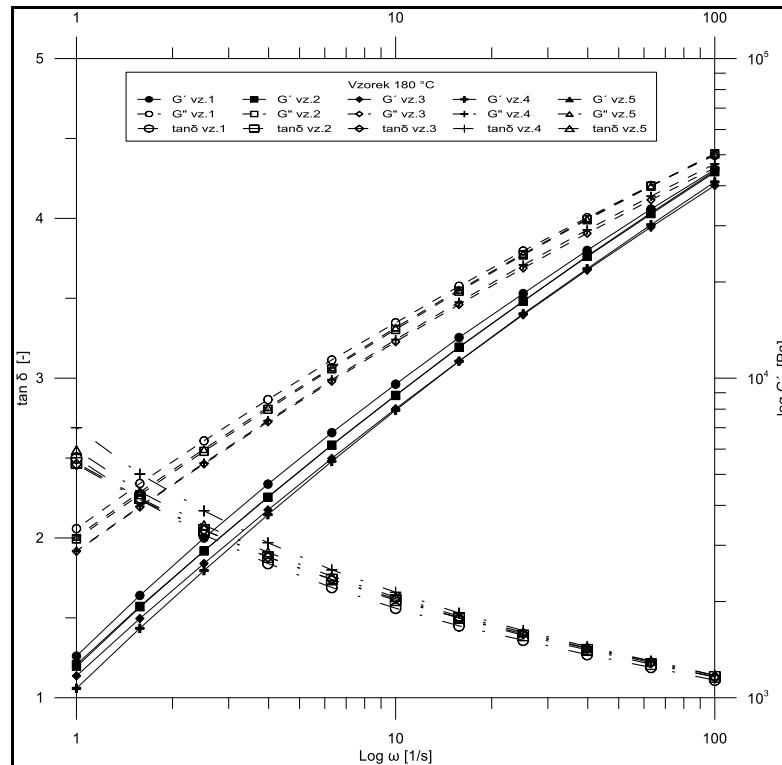


Obr. 45: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 220 °C.

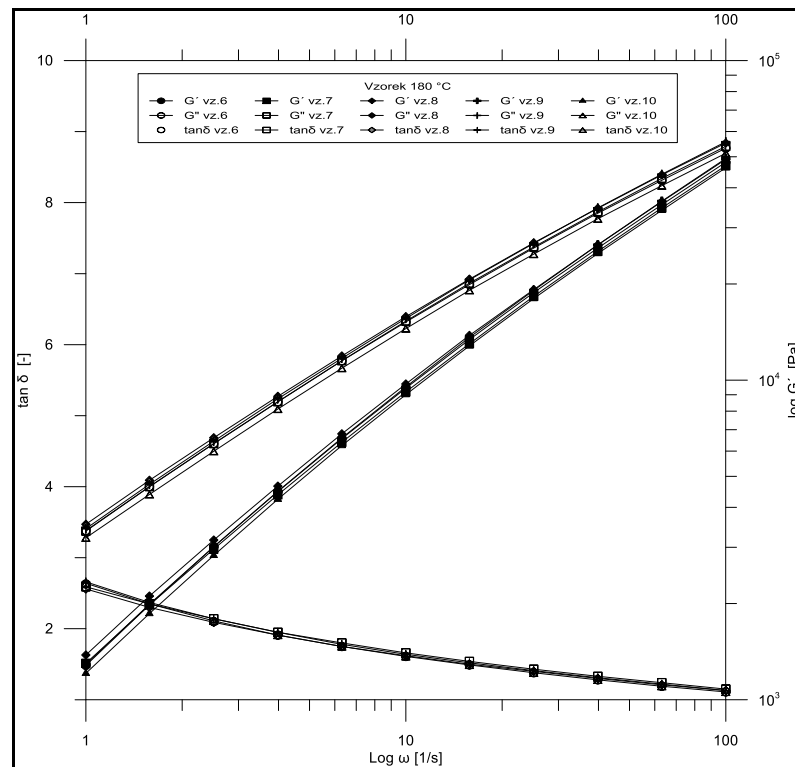
Celkově lze říci, že nejvyšší hodnotu reálné složky komplexního modulu pružnosti měl vzorek 1 a vzorek 8. Nejnižší hodnotu měl naopak vzorek 4 a vzorek 10. Vzorky 8 a 1 měly také nejvyšší hodnotu komplexní viskozity. Naopak vzorky 3, 7 a 10 měly komplexní viskozitu nejnižší.

Na obrázku 46 a 47 je graf znázorňující imaginární a reálnou složku komplexního modulu pružnosti měnící se v závislosti na uhlové rychlosti při teplotě 180 °C. Z tohoto grafu lze vyčíst, že viskózní složka převládá nad elastickou. Tento trend je u všech vzorků i teplot stejný.

Dále je zde zobrazen činitel vnitřního tlumení, který je poměrem mezi imaginární a reálnou složkou komplexního modulu pružnosti. Z této hodnoty lze vypočítat, že materiál při nízké uhlové rychlosti lépe absorbuje mechanické vibrace než při vyšších hodnotách.



Obr. 46: Zobrazení reálné a imaginární složky modulu pružnosti a jejich poměr $\tan \delta$ v závislosti na změně úhlové rychlosti deformace vzorku při 180 °C. Pro vzorky 1-5.



Obr. 47: Zobrazení reálné a imaginární složky modulu pružnosti a jejich poměr $\tan \delta$ v závislosti na změně úhlové rychlosti deformace vzorku při 180 °C. pro vzorky 6-10.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo srovnat vybrané fyzikální vlastnosti různých výrobních šarží materiálu Surlyn 8940. Zatímco pro účely charakterizace zpracovatelnosti bylo vybráno porovnání pomocí indexu toku (MFI), termických vlastností (DSC), hodnocení visko-elastických vlastností pomocí rotačního reometru a hodnocení stability materiálu při teplotě zpracování (mikrohnětič), pro srovnání užitečných vlastností finálních produktů, v podobě extrudovaných pásků, byly charakterizovány mechanické vlastnosti v tahu a optická čírost.

Nejdůležitější závěry z charakterizace tavenin mohou být shrnuty do několika bodů:

- Při srovnání vlastností tavení Index toku taveniny určil, který materiál nejlépe teče a jakých tokových vlastností se může od daného vzorku očekávat. Vzorek 4 měl celkově nejnižší index toku taveniny a to $2,38 \pm 0,01$ g/10min. Zatímco vzorek 3 měl nejvyšší hodnotu ITT 3,06 g/10min. Dle mého názoru tyto rozdílnosti mohou způsobit zpracovatelské podmínky.
- Pomocí DSC se určily různé stupně krystalické fáze ve vzorcích a teplotní historie materiálu. Za povšimnutí stojí, že materiály 1-4 mají hodnotu teploty tání prvního píku vyšší než ostatní vzorky. Nejspíše z důvodu stárnutí materiálu a jeho přechodu do jiné, stabilnější struktury.
- Na základě záznamu mikrohnětiče bylo možné definovat nižší zpracovatelskou stabilitu jedné z testovaných šarží, což může být důležitým parametrem pro její zpracovatelnost
- Pomocí viskoelastických vlastností se ukázalo, že tento materiál je vysoce teplotně citlivý.

Při srovnání výsledků mechanických zkoušek a charakterizace optické transmitance může být konstatováno, že:

- Pomocí transmitance se určila prostupnost světla materiálem. Vzorek 4 propouštěl světlo v rozmezí vlnových délek 400–700 nm se vzrůstajícím trendem v rozmezí hodnot transmitance 70–74 způsobené nejspíše zbarvením materiálu.
- Nejnižší hodnotu krystalinity měl vzorek 7 vyrobený v USA. Tento materiál má i nejvyšší světelnou propustnost. Zatímco opačný případ, kdy materiál vykazoval nejvyšší krystalinitu neměl nejnižší transmitanci.

- Díky vyšší krystalinitě by měl mít vzorek 9 vyšší hodnoty mechanických vlastností u tahových zkoušek. Tato teorie se ale nepotvrdila. Nejvyšší napětí při přetrhnutí zkoušebního tělíska měl vzorek 2 s hodnotou $32,1 \pm 4,6$ MPa.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Introduction to Polymers. *Solar Module Packaging* [online]. CRC Press, 2011, s. 1 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1201/b10941-2. ISBN 9781439850725. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/b10941-2>
- [2] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [3] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. ISBN 8070805544.
- [4] GRADY, Brian P. Review and critical analysis of the morphology of random ionomers across many length scales. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2008, **48**(6), 1029-1051 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1002/pen.21024. ISSN 00323888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21024>
- [5] CAPEK, Ignác. Nature and properties of ionomer assemblies. II. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2005, **118**(1-3), 73-112 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1016/j.cis.2005.06.005. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868605000837>
- [6] <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420030594.ch4>
- SHAH, Rhutesh K., D.L. HUNTER a D.R. PAUL. Nanocomposites from poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers: effect of surfactant structure on morphology and properties. *Polymer* [online]. 2005, **46**(8), 2646-2662 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.01.062. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105001102>
- [7] *Polymers of Acrylic Acid, Methacrylic Acid, Maleic Acid and their Derivatives* [online]. [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1201/9781420030594.ch4. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420030594.ch4>
- [8] Other Fluoropolymers. *Technology of Fluoropolymers, Second Edition* [online]. CRC Press, 2008, s. 151 [cit. 2017-05-19]. DOI: 10.1201/9781420063189.ch7. ISBN 9781420063172. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/10.1201/9781420063189.ch7>
- [9] KRÓL, Piotr. *Linear Polyurethanes Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications*. Leiden: BRILL, 2008. ISBN 9789004188167.

- [10] *Ionomer Resin* | DuPont™ Surlyn® | DuPont USA [online]. 2016 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/surlyn-ionomer-resin.html>
- [11] *Molding Resin* | DuPont™ Surlyn® | DuPont USA [online]. 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: <http://www.dupont.com>
- [12] *Blow Molding Resins* | DuPont™ Surlyn® | DuPont USA [online]. 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: www.dupont.com
- [13] *Golf Ball Resin* | DuPont™ Surlyn® for Golf Balls | DuPont USA [online]. 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: www.dupont.com
- [14] *Sealant Resin* | DuPont™ Surlyn® | DuPont USA [online]. 2015 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: www.dupont.com
- [15] *Ionomer Resin* | DuPont™ Surlyn® | DuPont USA [online]. 2016 [cit. 2017-05-19]. Dostupné z: www.dupont.com
- [16] PAVLÍNEK, Vladimír. *Kontrolní a zkušební metody: Termické analýzy*. Zlín.
- [17] *Surlyn Jar presentation*. 2015.
- [18] *Enviromentální fyzika: viskoelasticita materiálů*. Zlín. Dostupné také z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf
- [19] VANÍČEK, Jiří. *Matody termické analýzy: Dynamicko-mechanická analýza (DMA)*. Liberec.
- [20] MAŇAS, Miroslav a Jiří VLČEK. *Aplikovaná reologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001. Učební texty vysokých škol. ISBN 8073180391.
- [21] *Stanovení hmotnostního a objemovéhoindexu toku taveniny termoplastů*. 2003. Dostupné také z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/tzn/c3/MFR.pdf
- [22] *Plasty - Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [23] PAVLÍNEK, Vladimír. *Kontrolní a zkušební metody: Optické vlastnosti*. Zlín. Dostupné také z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_13.pdf
- [24] FALL, Rebecca. *Puncture Reversal of Ethylene Ionomers - Mechanism Studies*. Blacksburg, Virginia, 2001.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MPa	Megapascal.
$r_1 r_2$	Kopolymerační parametr.
σ	Napětí
ω	Úhlová frekvence
ε	Deformace
G'	Reálná složka komplexního modulu pružnosti
G''	Imaginární složka komplexního modulu pružnosti
G^*	Komplexní reálná složka komplexního modulu pružnosti
E	Youngův modul
η	Viskozita
$\tan\delta$	Ztrátový modul
r	Rozptyl
α	Parametr teplotní citlivosti
m	Hmotnost
MFR	Hmotnostní index toku taveniny
MVR	Objemový index toku taveniny
T	Teplota taveniny

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Kopolymer statický [1].....	11
Obr. 2: Kopolymer alternující[1].	11
Obr. 3: Kopolymer sledový[1].....	12
Obr. 4: Uspořádání blokových kopolymerů.	12
Obr. 5: Kopolymer roubovaný [1].	12
Obr. 6: Kopolymerační diagram[2].	15
Obr. 7: Struktura různých ionomerů [4].	17
Obr. 8: Tahová křivka zobrazující závislost napětí na prodloužení pro materiály: rermoset, termoplast, ionomer, elastomer [2].....	18
Obr. 9: Schématické zobrazení ionomeru. 1 – iontová, 2 – amorfní a 3 – krystalická fáze.	18
Obr. 10: Strukturní vzorec polyethylenu.	21
Obr. 11: Konstituční vzorec kopolymeru E/MAA (Surlyn®)	21
Obr. 12: Strukturní vzorec polytetrafluorethylenu.	22
Obr. 13: Strukturní vzorec materiálu Nafion®	23
Obr. 14: Reakce popisující vznik polyuretanů.....	23
Obr. 15: Struktúrá vzorec Polyuretanového ionomeru.	24
Obr. 16: Reakce ethylenu a kyseliny metakrylové.	26
Obr. 17: Zneutralizování kopolymeru E/MAA sodíkovým kationem.	26
Obr. 18: Schéma vrstev s nejčastějším materiálem při výrobě golfového míčku.....	30
Obr. 19: Výrobky z materiálu Surlyn® - kosmetický průmysl.	31
Obr. 20: Výrobky z materiálu Surlyn® - elektrotechnický průmysl.	32
Obr. 21: Výrobky z materiálu Surlyn® - obaly.	33
Obr. 22: Výrobky z materiálu Surlyn® - Cold packing, Airliner®	33
Obr. 23: Princip měření DSC.....	35
Obr. 24: Křivka pro polymer vyhodnocena pomocí DSC[17].....	36
Obr. 25: Časová závislost napětí a poměrné deformace při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů.	37
Obr. 26: Popis přístroje DMA.....	40
Obr. 27: Příklad deformace vzorku ve smyku [20].	41
Obr. 28: Popis částí plastometru.	44
Obr. 29: Tahová křivka.....	47

Obr. 30: Charakteristické tahové křivky 1 – tvrdý materiál, 2 – plastický materiál, 3 – elastický materiál[23].	49
Obr. 31: Rozdělení zkušebních tělísek pro tahové zkoušky dle ČSN ISO EN 527.	49
Obr. 32: Sledování stability granulátu pro vzorky 1-5 při 220 °C.	61
Obr. 33: Sledování stability granulátu pro vzorky 1-5 při 220 °C.	61
Obr. 34: Křivka z DSC pro materiál Surlyn vzorek 1	64
Obr. 35: Křivka z DSC pro materiál Surlyn vzorek 2.	64
Obr. 36: Transmitance vzorků 1-5 v závislosti na vlnových délkách 400 – 700 nm.	69
Obr. 37: Transmitance vzorků 6-10 v závislosti na vlnových délkách 400–700 nm.	69
Obr. 38: Rozdíl mezi 1. a 2. měřeními na vzorku 2.	70
Obr. 39: Porovnání reálného G' , imaginárního G'' komplexního modulu pružnosti a komplexní viskozity v teplotách měření 180 °C, 200 °C a 220 °C.	72
Obr. 40: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 180 °C.	73
Obr. 41: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 180 °C.	74
Obr. 42: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 200 °C.	75
Obr. 43: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 200 °C.	75
Obr. 44: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 1-5 při 220 °C.	76
Obr. 45: Porovnání reálného modulu komplexní pružnosti a komplexní viskozity v závislosti na frekvenci pro vzorek 6-10 při 220 °C.	77
Obr. 46: Zobrazení reálné a imaginární složky modulu pružnosti a jejich poměr $\tan \delta$ v závislosti na změně úhlové rychlosti deformace vzorku při 180 °C. Pro vzorky 1-5.	78
Obr. 47: Zobrazení reálné a imaginární složky modulu pružnosti a jejich poměr $\tan \delta$ v závislosti na změně úhlové rychlosti deformace vzorku při 180 °C. pro vzorky 6-10.	79

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Obecné vlastnosti materiálu Surlyn®	27
Tabulka 2: Vybrané vlastnosti pro různé typy materiálu Surlyn®	28
Tabulka 3: fázové přechody a jejich termické projevy [17].	35
Tabulka 4: naměřená hodnoty ITT pro jednotlivé vzorky materiálu.....	60
Tabulka 5: Hodnoty fázových přechodů měřených na DSC pro vzorky Surlynu® 1–10.	65
Tabulka 6: Průměrné hodnoty tahových zkoušek pro vzorky 1–10 materiálu Surlyn®.	67
Tabulka 7: Hodnoty carreau-Yasuda modelu pro newtonskou viskozitu a teplotně citlivostní parametr.....	72

SEZNAM PŘÍLOH

P I : Materiálový list Surlyn®

P II: Atest materiálu Surlyn®

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST SURLYN®

PŘÍLOHA P II: ATEST SURLYN®